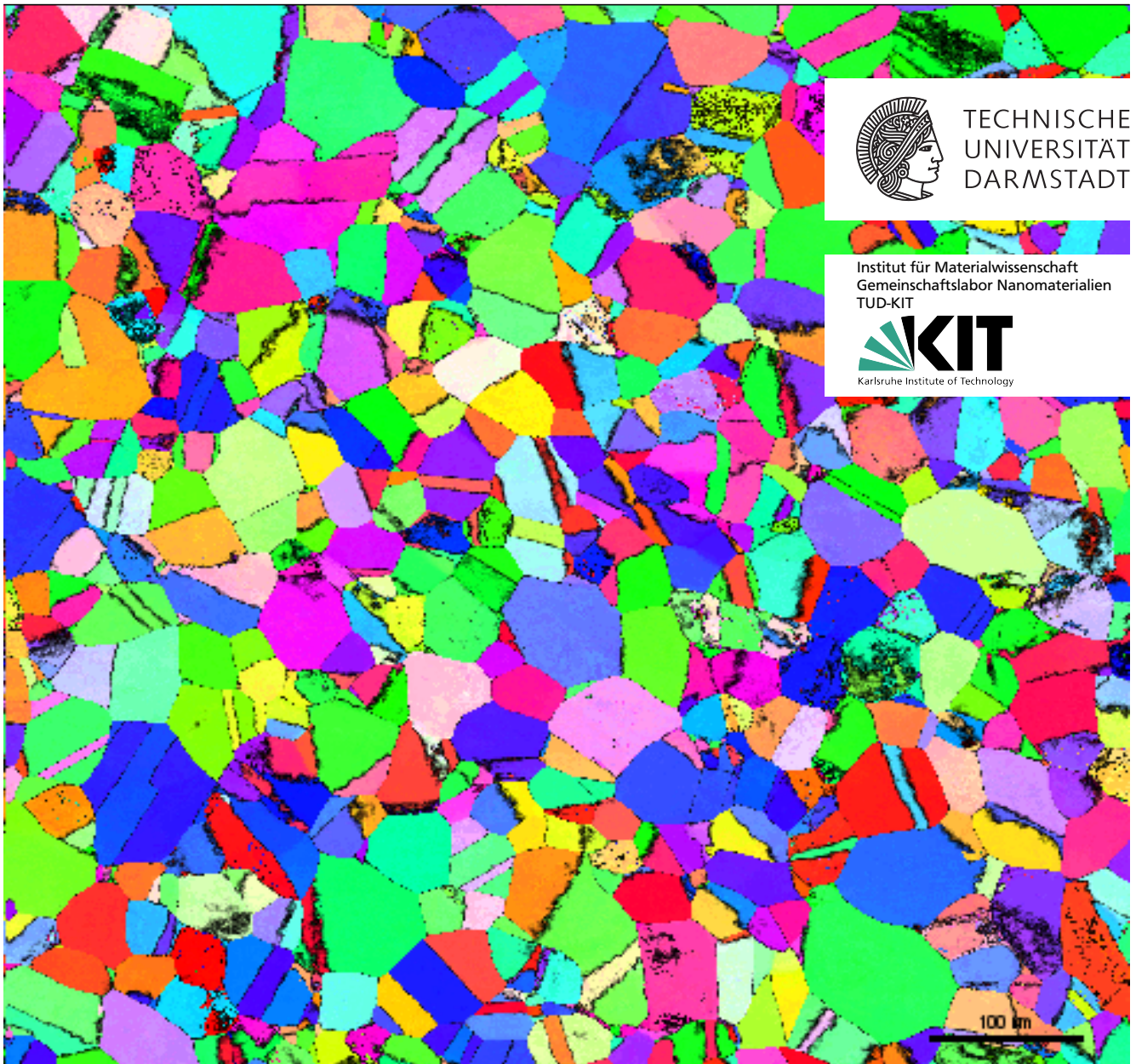


Untersuchung von Deformationsmechanismen in nanostrukturierten Metallen und Legierungen mit Transmissionselektronenmikroskopie

Aaron Kobler

Investigation of the deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys with Transmission Electron Microscopy
– Dissertation –



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Materialwissenschaft
Gemeinschaftslabor Nanomaterialien
TUD-KIT



Karlsruhe Institute of Technology

Titelbild:

Kristallorientierungskarte von nanokristallinem Palladium überlagert mit der Zuverlässigkeit, aufgenommen mit ASTAR (Nanomegas) im μ p STEM-Modus am Tecnai F20 (FEI)

Untersuchung von Deformationsmechanismen in nanostrukturierten Metallen und Legierungen mit Transmissionselektronenmikroskopie

Investigation of the deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys with Transmission Electron Microscopy

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Phys. Aaron Kobler
aus Karlsruhe

1. Gutachten: Prof. Dr. H. Hahn
2. Gutachten: Prof. Dr. U. Kolb

Tag der Einreichung: 18. September 2014
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2014

Veröffentlichung: 2015 – Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-44329
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4432>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Der Hall-Petch Beziehung folgend, nimmt die max. Festigkeit mit abnehmender Korngröße zu. Dies gilt bis in den Bereich der nanokristallinen Metalle und Legierungen mit Korngrößen von < 100 nm. Jedoch setzt sich der Trend nicht beliebig fort, sondern kehrt sich ab einer bestimmten Korngröße um. Die Festigkeit nimmt dann zu kleineren Korngrößen ab. Die diesem Verhalten zu Grunde liegenden Deformationsmechanismen sind Gegenstand aktueller Forschung. Allgemein bekannt ist, dass bei Abnahme der Korngröße konventionelle versetzungs-basierte Plastizität zu Gunsten von korn-grenz-basierten Prozessen abnimmt. Hingegen ist weiterhin offen, wie und unter welchen Bedingungen die verschiedenen Prozesse ineinandergreifen. Herausforderungen bei der Betrachtung der Deformationsmechanismen sind Einflussgrößen wie Reinheit, Korngröße, Korngrenzcharakter, Versetzungs- und Zwillingsdichte gepaart mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden, die nicht alle Größen gleichzeitig erfassen können.

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung von nanokristallinen Metallen auf einer lokalen Basis (einige hundert Nanometer) mit einer vergleichsweise guten Statistik (bezogen auf die Anzahl der gemessenen Körner). Dazu wurde die Methode der „automatischen Erstellung von Kristallorientierungskarten“ mit der Transmissions-Elektronenmikroskopie (ACOM-TEM) eingesetzt. Sie schließt die Lücke zwischen der lokalen hochauflösenden TEM (HRTEM) und einerseits der Beugung von Rückstreuungselektronen (EBSD) und andererseits der Röntgenbeugung (XRD). HRTEM bietet atomare Auflösung und damit die beste aller genannten Methoden. Bezogen auf die Anzahl detektierbarer Körner sind ACOM-TEM und EBSD in der Statistik vergleichbar. Allerdings hat EBSD eine Auflösung von 30-50 nm Strukturgröße, ACOM-TEM hingegen von 2-5 nm. XRD auf der anderen Seite hat ihre Stärke vor allem in der Kornstatistik, weniger in der räumlichen Auflösung. Um die Vorteile von ACOM-TEM voll auszunutzen, wurde sie in Kombination mit *in-situ* Zugversuchen an nanostrukturierten Metallen eingesetzt.

Zur Verfügung stehende Auswerteroutinen für Kristallorientierungskarten waren typischerweise für die Auswertung von einzelnen unabhängigen Karten ausgelegt. Serien von Kristallorientierungskarten von ein und demselben Probenbereich aus *in-situ* Experimenten bieten die Möglichkeit zur erweiterten Auswertung. In dieser Arbeit wurde basierend auf dem open-source Projekt Mtex (Werkzeugkiste für Kristallorientierungskarten) eine Auswerteroutine entwickelt, die es erlaubt, Kristallorientierungskarten global und lokal miteinander zu vergleichen. Global bezieht sich dabei auf das Ensemble der Körner einer Orientierungskarte, während lokal sich auf die Nachverfolgung ausgewählter Kristallite innerhalb der Zugserie bezieht. In dieser Arbeit entwickelte Filter verbessern die Vergleichbarkeit der Datensätze.

Verifiziert wurde die ACOM-TEM-Methode und die neu entwickelten Auswerteroutinen mit klassischen Methoden. XRD und ACOM-TEM zeigen für die Korngröße und Texturanalyse eine gute Übereinstimmung. Beim Vergleich der ACOM-TEM-Auswertung mit der von Hellfeld-TEM-Daten (BF-TEM) bestätigten sich die Trends. Hingegen zeigten sich Unterschiede in den Absolutwerten der Korngröße und Zwillingsdichte. Der Vorteil von ACOM-TEM kam bei der Erkennung von Zwillingsgrenzen klar zum Vorschein. Während mit BF-TEM nur wenige Zwillingsgrenzen erkannt werden können, werden mit ACOM-TEM nahezu alle innerhalb des zu untersuchenden Bereiches identifiziert.

Ausgehend von *ex-situ* Untersuchungen zur Verifizierung von ACOM-TEM, wurde die Methode auf *in-situ* Zugversuche von nanokristallinen und nanoverzwilligten Metallen übertragen. Mechanisch induziertes Kornwachstum wurde in allen untersuchten nanokristallinen Metallen (Ni, Pd, Au und AuPd) beobachtet. Eine versetzungs-basierte Textur bildete sich nur bei Dehnungen $> \sim 6\%$ aus. Hingegen zeigte sich versetzungs-basierte Plastizität durch Zwillingsaktivität bereits bei kleineren Dehnungen von ungefähr 1%. Es konnte gezeigt werden, dass die Zwillingsaktivität vom Ausgangszustand des Materials abhängig ist. Zusätzlich zur Zwillingsaktivität wurden „CSL-Umklappprozesse“ bei *in-situ* Zugversuchen beobachtet. Diese Prozesse entsprechen dem vollständigen Durchgang von Zwillingsgrenzen durchs Korn und führen damit zur beobachteten CSL $\Sigma 3$ und $\Sigma 9$ Rotation des Kristallgitters. Neben der Großwinkelrotation, wurden auch Kleinwinkelrotationen ($< 15^\circ$) nachgewiesen.

Abstract

Following the Hall-Petch relation, maximum strength increases with decreasing grain size. This is valid down to the scale of nanocrystalline metals and alloys with a grain size of <100 nm. However, this trend does not continue indefinitely, it actually reverses at a certain grain size. From here on, the strength decreases as the grain size decreases. The underlying deformation mechanisms governing this behavior are the object of current research. It is well known that conventional dislocation plasticity gives space to grain boundary processes as the grain size decreases. However, it is still unclear how the different mechanisms interact and control the deformation. The challenges faced in the investigation of the deformation mechanisms are factors such as purity, grain size, grain boundary character, dislocation and twin density that influence the mechanisms in combination with the available investigation methods, which cannot detect all parameters simultaneously.

The focus of this thesis was the direct local (few hundreds of nanometers) investigation of the deformation mechanisms active in nanocrystalline metals, while obtaining reasonable statistical information (sufficient number of detected grains). For that, the method of automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy (ACOM-TEM) was used. It fills the gap between high resolution TEM (HRTEM) and on the one hand electron backscatter diffraction (EBSD) and on the other hand X-ray diffraction (XRD). HRTEM offers atomic resolution and therefore the best of all mentioned methods. ACOM-TEM and EBSD are comparable in statistics, if referred to the amount of detectable grains. However, EBSD has a resolution of about 30-50 nm, whereas ACOM-TEM has a resolution of 2-5 nm. In contrast, XRD has its strength in grain statistics and not in the lateral resolution. To take full advantage of ACOM-TEM, this method was used in combination with *in-situ* tensile tests of nanostructured metals.

Available evaluation routines for crystal orientation maps were typically designed for the analysis of single independent maps. Series of crystal orientation maps from one and the same sample area of *in-situ* experiments offer the possibility for extended evaluation. In this thesis, an evaluation routine was developed based on the open-source project Mtex (toolbox for quantitative texture analysis) allowing for the comparison of crystal orientation maps on a global and local basis. Global refers to the complete ensemble of grains in one orientation map, while local refers to tracking and evaluation of selected grains within a tensile series. Filters, which were developed in this thesis, enhance the comparability of the data sets.

The ACOM-TEM method in combination with the developed evaluation routine was verified with classical Methods. XRD and ACOM-TEM were consistent in terms of grain size and texture analysis. The comparison of the ACOM-TEM evaluation with that of bright field TEM (BF-TEM) data confirms trends. However, differences were observed for the absolute values of the grain size and the twin density. The advantage of ACOM-TEM appears in the detection of twin boundaries. While only few twin boundaries can be recognized with BF-TEM, nearly all within the investigated area were detected with ACOM-TEM.

After the *ex-situ* verification of ACOM-TEM, the method was transferred to *in-situ* tensile experiments of nanocrystalline and nanotwinned metals. Mechanically induced grain growth was observed in all investigated nanocrystalline metals (Ni, Pd, Au and AuPd). A dislocation based texture was found only for strains $>\sim 6\%$. Dislocation mediated plasticity through twin activity, however, was already detected at small strains of around 1%. It was shown that the twin activity was dependent on the initial state of the material. In addition to twin activity, other „CSL-flip processes“ were observed during *in-situ* tensile experiments. These processes correspond to the complete transition of twin boundaries through the grain and, therefore, lead to the observed CSL $\Sigma 3$ and $\Sigma 9$ rotation of the crystal lattice. Beside these high angle rotations, small angle ($< 15^\circ$) crystal rotations were observed as well.

Inhaltsverzeichnis

Abriss	i
Abstract	ii
Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungen	vii
1 Einleitung	1
1.1 Nanokristalline Metalle und Legierungen	1
1.2 Herstellung von nc Metallen	6
1.3 Beobachtungen von Deformationsmechanismen in nc Metallen mit TEM	8
1.4 Forschungsziele	12
2 Methoden	15
2.1 Röntgendiffraktometrie	15
2.2 Rasterelektronenmikroskopie	17
2.3 Fokussierte-Ionenstrahl-Mikroskopie	19
2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	20
2.4.1 Hellfeld/Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie	22
2.4.2 Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie	24
2.4.3 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie	28
2.4.4 Elektron-Energieverlust-Spektroskopie	28
2.4.5 TEM-Methoden zur Darstellung von Versetzungen	30
2.4.6 Orientierungskartierung	30
2.4.7 <i>In-situ</i> TEM-Methoden: Heizen und mechanische Deformation	34
2.4.8 TEM-Probenpräparation	36
3 Methodenentwicklung: Quantitative Auswertung von Kristallorientierungskarten	39
3.1 ASTAR-Parameteroptimierung	39
3.2 Datenauswertung der Kristallorientierungskarten	42
3.3 „Grading median“-Filter und „min. Abstand“-Filter	45
3.4 Uneindeutigkeitsfilter	47
3.5 Vergleich von ACOM-STEM und DF-TEM	49
3.6 Fazit	52
4 Deformationsexperimente an elektrodeponiertem Nickel	53
4.1 Kompressionsexperimente	54
4.1.1 Experiment	54
4.1.2 Ergebnisse	54
4.1.3 Diskussion	57
4.2 Scher-Kompressions-Experimente	59
4.2.1 Experiment	59
4.2.2 Ergebnisse	60
4.2.3 Diskussion	62
4.3 Fazit	63

5	Ex-situ Zugexperimente an nc Palladium	65
5.1	Experiment	65
5.1.1	Probenpräparation	65
5.1.2	Mechanische Verformung und mikrostrukturelle Untersuchung	66
5.1.3	Simulationen	67
5.2	Ergebnisse	67
5.2.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Pd Filme	67
5.2.2	Spannungs-Dehnungskurve	70
5.2.3	Korngrößenentwicklung	70
5.2.4	Entwicklung der Zwillingsdichte	71
5.2.5	Entwicklung der Textur	74
5.3	Diskussion	74
6	In-situ TEM-Zugexperimente am nc Pd-Au System	79
6.1	In-situ TEM-Zugexperiment an nc Au mit Herausstellung der methodischen Möglichkeiten	79
6.1.1	Material und Methode	80
6.1.2	Ergebnisse	83
6.1.3	Fazit	99
6.2	In-situ TEM-Zugexperiment an nc Pd	100
6.2.1	Material und Methode	100
6.2.2	Ergebnisse	102
6.2.3	Fazit	106
6.3	In-situ TEM-Zugexperiment an angelassenem nc Pd	111
6.3.1	Material und Methode	113
6.3.2	Ergebnisse	113
6.3.3	Fazit	120
6.4	In-situ TEM-Zugexperiment an angelassenem nc Au _{72-at%} Pd _{28-at%}	123
6.4.1	Material und Methode	123
6.4.2	Ergebnisse	123
6.4.3	Fazit	134
6.5	Detailbetrachtung der CLS-Rotation	137
6.6	Diskussion	138
6.6.1	Material	138
6.6.2	Methode	145
7	In-situ TEM-Zugexperimente an nanoverzwillingtem Kupfer	147
7.1	Experiment	148
7.2	Ergebnisse	149
7.3	Diskussion	152
8	Abschließende Betrachtungen und Ausblick	155
8.1	Ausblick auf weitere Materialuntersuchungen	157
8.2	Methodischer Ausblick	158

A	Anhang	159
A.1	Ergänzungen zum Abschnitt 6: <i>In-situ</i> Zugexperimente am PdAu-System	159
A.1.1	Globale Auswertung von Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte	159
A.1.2	<i>In-situ</i> TEM-Zugexperiment am Kohlefilm	162
A.1.3	Praktische Limitierungen von mechanischen <i>in-situ</i> TEM-Experimenten	163
A.1.4	Parameter zur Datenaufnahme und Auswertung	163
A.2	Nanoverzwilligte Silberdrähte	165
A.2.1	Einleitung	165
A.2.2	Experimente	166
A.2.3	Ergebnisse	167
A.2.4	Diskussion	180
A.2.5	Berechnungen	184
A.3	Makros	189
A.3.1	Auswerteroutine von ACOM-TEM-Daten	189
A.3.2	Berechnung der Dehnung eines <i>in-situ</i> Zugexperimentes	190
A.4	Verwendete Geräte	194
	Literaturverzeichnis	207
	Lebenslauf	209
	Danksagung	211
	Erklärung zur Dissertation	213
	Schlussworte	215



Abkürzungen

- Φ : Winkel der Texturanalyse in der xy Probenebene
- ACOM-STEM: Automatisierte Kristallorientierungskartierung kombiniert mit Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (Automated Crystal Orientation Mapping in STEM mode)
- AFM: Rasterkraftmikroskopie (Atom Force Microscopy)
- APT: Atomsondentomographie (Atom Probe Tomography)
- ARB: Akkumulierte Walzplattierung (Accumulative Roll Bonding)
- BF/DF-TEM: Hellfeld/Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (Bright Field/Dark Field-TEM)
- BKD: Rückstreu-Kikuchi-Beugung (Backscatter Kikuchi Diffraction)
- BSE: Rückstreuelektron (Backscatter Elektron)
- cg: Grobkörnig (coarse grained)
- CDFS: Konisches Dunkelfeld-Rastern (Conical Dark Field Scanning)
- CLS: Koinzidenz von Gitterplätzen (Coincidence Site Lattice)
- d_A : Mittlerer Äquivalentdurchmesser - flächengemittelt
- DICT: Digitale Bildkorrelation und Nachverfolgung (Digital Image Correlation and Tracking)
- d_N : Mittlerer Äquivalentdurchmesser - anzahlgemittelt
- DSC: Differentialrasterkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
- DTEM: Dynamische TEM (dynamic TEM)
- EAM: Eingebettete Atommethode (Embedded Atom Method)
- EBE: Elektronenstrahlverdampfung (Electron Beam Evaporation)
- EBSD: Beugung der Rückstreuelektronen (Electron Backscatter Diffraction)
- EBSP: Muster der Rückstreuelektronen (Electron Backscattering Pattern)
- ECAP: Winkel-Pressen durch gleiche Kanäle (Equal-Channel Angular Pressing)
- ED: Elektrochemische Abscheidung (Electrochemical Deposition)
- EDX: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
- EELS: Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (Elektron Energy Loss Spectroscopy)
- EFTEM: Energiegefilterte TEM (Energy Filtered TEM)

- FEG: Feld-Emissionsquelle (Field Emission Gun)
- FIB: Fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam)
- fps: Bilder pro Sekunde (frames per second)
- GND: Geometrisch notwendige Versetzungen (geometrically necessary dislocation)
- gm: Bewertungs-Median-Filter (grading median)
- HAADF: Weitwinkel-Dunkelfeldring (High Angle Annular Dark Field)
- HE: Hydrostatisches Fließpressen (hydrostatic extrusion)
- HF: Hochfrequenz (High Frequency)
- HP: Hall-Petch
- HPT: Hochdrucktorsion (High Presser Torsion)
- HRTEM: Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution TEM)
- IGC: Inertgaskondensation (Inert Gas Condensation)
- *IMFP*: Inelastische mittlere freie Weglänge (Inelastic Mean Free Path)
- kfz: Kubisch flächenzentriert (face centered cubic - fcc)
- LMIS: Quelle aus flüssigen Metallionen (Liquid Metal Ion Source)
- md: Filter des minimalen Abstandes (minimum distance filter)
- MD: Molekulardynamik (Molecular Dynamics)
- *MFP*: Mittlere freie Weglänge (Mean Free Path)
- NBED: Nanostrahl-Elektronenbeugung (Nano Beam Electron Diffraction)
- nc: Nanokristallin (nanocrystalline)
- obc: Offene Grenzbedingung (open boundary condition)
- ODF: Orientierungsdichtefunktion (Orientation Density Function)
- OM: Orientierungskartierung (Orientation mapping)
- PAS: Positronen-Annihilations-Spektroskopie (Positron Annihilation Spectroscopy)
- pbc: Periodische Randbedingung (periodic boundary condition)
- PED: Präzessions-Elektronenbeugung (Precession Electron Diffraction)
- PLD: Abscheidung durch Laserpulse (Pulsed Laser Deposition)
- PTP: Druck-zu-Zug-Umwandler (Push-To-Pull device)
- PVD: Abscheidung aus der Gasphase (Physical Vapor Deposition)
- *r*: Auflösung
- REM: Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy - SEM)

-
- SAED: Elektronenbeugung einer selektierten Fläche (Selected Area Electron Diffraction)
 - SCS: Scher-Kompressions-Proben (Shear Compression Sample)
 - SD: Punktbeugung (Spot Diffraction)
 - SE: Sekundärelektronen (Secondary Elektron)
 - SPD: Starke plastische Deformation (Severe Plastic Deformation)
 - STEM: Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (Scanning-TEM)
 - t_g : Anzahl verzwilligter Körner/ Anzahl Körner
 - TEM: Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
 - ufg: Ultra-feinkörnig (ultra fine grained)
 - WB: Schwacher Strahl (weak beam)
 - WDX: Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)
 - XRD: Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
 - μ p-STEM: Mikrostrahl-Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (microprobe STEM)



1 Einleitung

1.1 Nanokristalline Metalle und Legierungen

Das Prinzip der Nanostrukturierung von Metallen und Legierungen wurde bereits bei der Herstellung von Damaszener Stahl vor mehr als 2000 Jahren eingesetzt [1]. Durch die Vereinigung von verschiedenen Stählen mit sowohl harten aber spröden als auch weichen aber duktilen Eigenschaften, konnte ein Werkstoff geschaffen werden, der beide positiven Eigenschaften, hart und duktil, kombiniert. Die Verbindung der beiden Stähle erfolgt durch wiederholtes Stapeln und Verschmieden. Die Wiederholungen brechen die Struktur in immer kleinere Kristallite. Auf diese Art und Weise können ultra-feinkörnige (ufg) Strukturen mit Korngrößen von nur einigen hundert Nanometern erreicht werden [2,3]. Ein Ätzbvorgang fördert schließlich die bekannte Struktur des Damaszener Stahls zu Tage. Ein weiteres Aufbrechen der kristallinen Bereiche würde zu den in dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen (nc) Metallen mit Korngrößen unter 100 nm Strukturgröße führen. Dies ist jedoch häufig durch eine klassische mechanische Verarbeitung des Metalls nicht möglich und benötigt spezielle Herstellungsverfahren. Der Übergang von nc über geordnete Cluster zum Amorphen, der Zustand bei dem keine regelmäßige Gitterordnung mehr besteht, ist nahezu fließend. Je nach Detektionsmethode sind die Nachweisgrenzen von kristallinen Strukturen anders. Was mit Röntgenbeugung (XRD) bereits als „Röntgen“-amorph erscheint, kann z.T. in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) noch eindeutig als kristallin identifiziert werden.

Wie am Beispiel der Damaszener Stähle gezeigt, führt ein Zusammenführen von verschiedenen Stählen und ein Zerbauen der Kristallordnung zu neuen Eigenschaften. So zeigen nc Metalle hervorragende mechanische Eigenschaften, wie größere Härte und Festigkeit sowie bessere Ermüdungs- und Abnutzungsbeständigkeit im Vergleich zu grobkörnigen (cg) Metallen [6–10]. Jedoch geht damit oft das

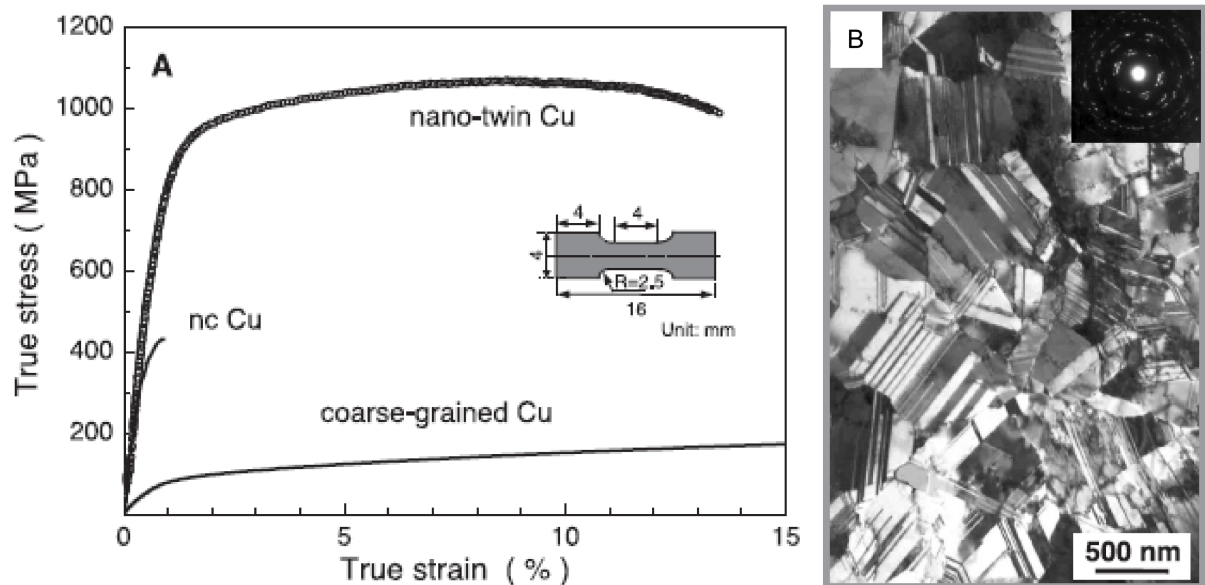


Abb. 1.1.: a) Zug-Spannungs-Dehnungskurve für cg (Korngröße $> 100 \mu\text{m}$), nc (Korngröße $\sim 30 \text{ nm}$) und nt (wie in b zu sehen) Cu [4]. b) BFTEM-Bild einer nt Cu-Probe mit Beugungsmuster (Bildeinsatz) [4].

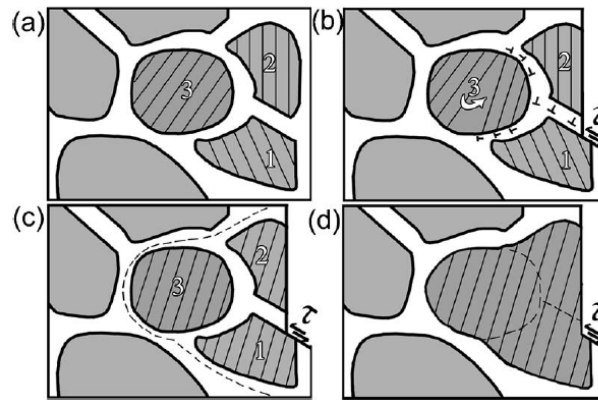


Abb. 1.2.: Modell zur Beschreibung von Kornwachstum durch Kornagglomeration. a) Ausgangszustand der drei benachbarten Körner, die durch Großwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind. b) Scherung entlang einer Korngrenze zwischen Korn 1 und 2 ist begleitet von Versetzungen entlang der Korngrenzen und nachfolgender Kornrotation des Korn 3. c) Weitere Kornrotation führt zum Angleichen der Kristallorientierung benachbarter Körner 1-3. d) Vereinigung der Körner mit gleicher Kristallorientierung [5].

Formveränderungsvermögen, die Duktilität, verloren und die Proben werden anfälliger für ein lokales Versagen [11–14]. Grund dafür sind die veränderten Deformationsmechanismen, die in nc Metallen aktiv sind. Während in cg Metallen die Verformung meist oder fast ausschließlich über Versetzungen läuft, ist die Versetzungsaktivität durch die in nc Metallen größere Korngrenzichte gehemmt. Es wird davon ausgegangen, dass damit eine geringe Duktilität einhergeht [15]. Obwohl nc Metalle bereits seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung sind, stehen deren Deformationsmechanismen weiterhin in der Diskussion. Mögliche Deformationsprozesse sind: Korngrenzprozesse wie Korngrenzgleiten und -migration, Kornrotation, Emission und Auslöschung von Versetzungen an Korngrenzen, Ausbildung von Scherbändern sowie Zwillingsbildung und -auslöschung auf Grund von intragranularer Versetzungsaktivität [8, 9, 16–25].

Ein Verständnis der Deformationsmechanismen ist notwendig für die Anwendung von nc Metallen in z.B. mikro-elektrisch-mechanischen Systemen (MEMS) [26], Wasserstoff-Speichermaterialien [27], Abschirmmaterialien gegen Röntgenstrahlung [28, 29] und Anwendungen im Abriebs- und Korrosionsschutz [21, 30], sowie um Schaden an den Bauteilen auf Grund falscher Dimensionierung zu vermeiden. Auch sind Anwendungen von nanokristallinen Metallen beim Ausbau von flexiblen elektrischen Bauteilen denkbar [31].

Trotz der offenen Fragen zu den aktiven Deformationsmechanismen ist die Hall-Petch-Beziehung (HP) als gute Näherung für die mechanische Eigenschaft fein-kristalliner Materialien in der Materialwissenschaft akzeptiert. Die HP-Beziehung besagt, dass bei polykristallinen Metallen die Dehngrenze σ mit kleiner werdender Korngröße d [32, 33] ansteigt (Abb. 1.1a):

$$\sigma = \sigma_0 + K_d d^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.1)$$

Dabei ist σ_0 eine Materialkonstante für die kritische Spannung von Versetzungsbewegungen und K_d die Hall-Petch Konstante. Der Zusammenhang der HP-Beziehung ist auf das Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen zurückzuführen. Da sich bei kleiner werdenden Korngrößen Versetzungen im Korn vermehrt aufstauen und weniger Versetzungen im Korn aufgenommen werden können, wird vermutet, dass die versetzungsbasierte Plastizität bei einer Korngröße von $< 10\text{--}30\text{ nm}$ zum Erliegen kommt [8–10, 16]. Jedoch berichteten Chen *et al.* von Versetzungsaktivität selbst in nc Ni mit einer Korngröße von 3 nm , gezeigt durch leichte Ausbildung einer Textur bei Verformungsexperimenten unter sehr hohem Druck [34].

Mit dem abnehmenden Einfluss von Versetzungen auf die Deformation greifen andere Mechanismen. Intergranulares Bruchverhalten wird z.B. als Antwort auf die geringe Versetzungsaktivität in nc Metallen zurückgeführt [13, 35–37]. Unabhängig von dem Punkt, bei dem die Versetzungsaktivität möglicherweise zum Stillstand kommt, ist je nach Material eine Abweichung von der HP-Beziehung bei Korngrößen im Bereich $< 10 - 30$ nm zu beobachten [10, 38–40]. Ab diesem Punkt werden nc Metalle weicher und weniger fest zu kleineren Korngrößen hin [41]. Es wurden bereits mehrere Modelle für die inverse HP-Beziehung vorgeschlagen [42–44]. Die versetzungsbasierten Modelle beschreiben unter anderem den Zusammenhang von Frank-Reed-Quellen mit dem nc Gefüge [42]. Während bei cg Metallen Versetzungen intragranular durch Frank-Reed-Quellen entstehen, können sich bei nc Metallen Versetzungen an Korngrenzen ausbilden, die ins Korn eindringen [45, 46]. Andere Modelle basieren auf Diffusionsprozessen, dem Coble-Kriechverhalten, bei dem Atome entlang von Korngrenzen diffundieren und so zu einem Gesamtfluss und Abgleiten von Korngrenzen führen [42]. Bei einem kooperativen Gleiten von Korngrenzen können sich mesoskopische Gleit/Scher-Ebenen ausbilden [23]. Markmann *et al.* und Ivanisenko *et al.* konnten im Experiment die Ausbildung von Gleitebenen zeigen, die zu solch einem kooperativen Gleiten von Korngrenzen passen [47–49]. Weitere Modelle behandeln nc Materialien als Zusammensetzung von mehreren Phasen, wobei die Korngrenzen eine Phase und die kristallinen Körner die zweite Phase darstellen [42].

Atomdiffusion entlang von Korngrenzen kann zu Kornrotation führen [50, 51]. Simulationen lassen vermuten, dass der Unterschied der Energie in der Kristallorientierung benachbarter Körner ein Gesamtdrehmoment auf ein Korn ausüben kann, das schließlich zur Kornrotation führt [52, 53]. Formänderung des rotierenden Kornes wird durch Atomdiffusion entlang der Korngrenzen oder des Korninnerens ausgeglichen [53].

Unter Wärmezufuhr zeigen polykristalline Metalle Kornwachstum [16]. Im Allgemeinen wachsen Körner von hochreinen nc Metallen bereits bei Raumtemperatur [54–56]. Gegenteiliges, die Stabilität bei Raumtemperatur, wurde auch berichtet und auf Strukturfaktoren in nc Metallen zurückgeführt [21]. Die Differenz der Korngröße im Ausgangs- und Endzustand d und d_0 wird durch eine Gleichung vom Arrhenius-Typ

$$d^n - d_0^n = K_0 t \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.2)$$

mit der Temperatur T , der Zeit t , der Gaskonstante R , der Aktivierungsenergie Q und den Materialkonstanten n und K_0 beschrieben [16].

Neben einem thermisch induzierten Kornwachstum zeigen nc Metalle auch unter dem Einfluss von mechanischer Energie Kornwachstum. Dies konnte an nc Metallen, unabhängig von der Herstellungsmethode, in *ex-situ* und *in-situ* Versuchen mit XRD und TEM nachgewiesen werden [15, 57–63]. Weiterhin wurden auch Versuche mit und ohne Verunreinigungen durchgeführt. Verunreinigungen können Korngrenzen fixieren und so ein Kornwachstum verhindern [64]. Die treibenden Kräfte hinter dem mechanisch induzierten Kornwachstum sind noch Gegenstand aktueller Forschung. Kornrotation kann z.B. dazu führen, dass ein Korn durch Rotation seine Kristallorientierung mit der seines Nachbarn anpasst und sich schließlich mit ihm vereint [62, 64–66]. Wang *et al.* beschrieben die Kornagglomeration durch Versetzungen an Korngrenzen, die eine Kornrotation auslösen, damit zum Angleich benachbarter Kristallorientierungen führen und schließlich die involvierten Nachbarn miteinander verschmelzen lassen (Abb. 1.2) [5]. Simulationen zeigten, dass Korngrenzmigration und Kornrotation zu hochsymmetrischen Korngrenzen (kleine Σ -Korngrenzbeziehungen), wie z.B. Zwillingorientierungen ($\Sigma 3$) gleichzeitig ablaufen, um die Grenzenergie zu minimieren [67]. Korngrenzmigration [68] oder eine Mischung aus Kornrotation und -migration [17] bzw. Kornmigration und Korngrenzgleiten [69], wurden ebenfalls als Mechanismen für Kornwachstum diskutiert. Kornwachstum ist somit nur das Produkt von zu Grunde liegenden primären Mechanismen, das mit XRD und TEM leichter detektiert werden kann als die primären Mechanismen.

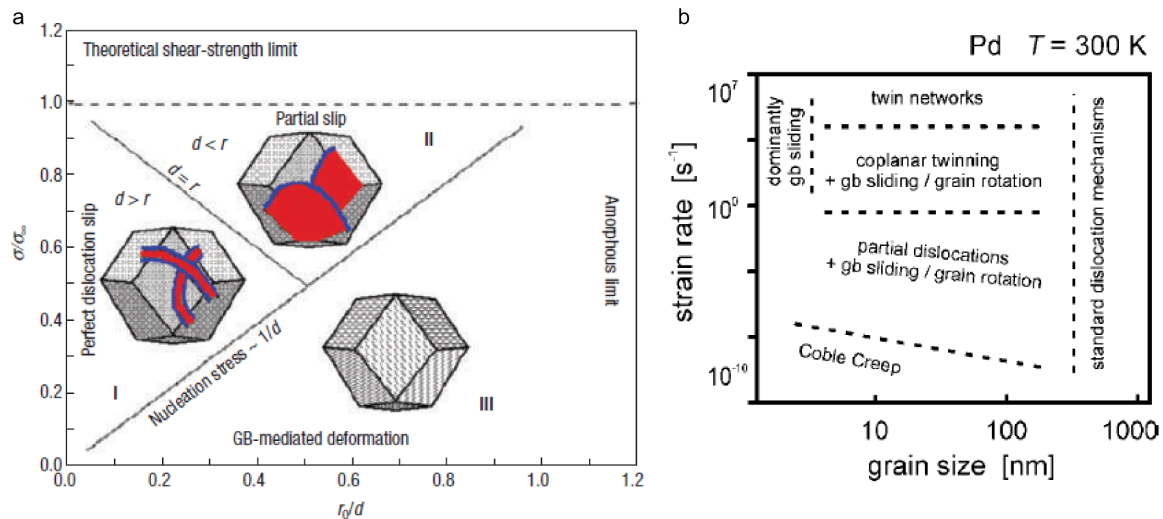


Abb. 1.3.: Deformationskarten von nc Metallen: a) Angelegten Spannung gegenüber der Korngröße [70]. b) Dehnrates gegenüber der Korngröße [72].

Auch bei einem weiteren Deformationsmechanismus, der Zwillingsbildung und -auslöschung, sind Zwillinge nur das Resultat anderer Vorgänge. Zwillinge sind aneinanderliegende Kristallvolumen, die über Kristallsymmetrien des Kristallgitters miteinander in Beziehung stehen. In kubisch-flächenzentrierten Metallen (kfz), die Kristallform die hier in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurde, sind Zwillingskristallite durch eine 60° Kristallrotation um die {111} Ebenennormalen miteinander verbunden. Zwillinge entstehen durch Partialversetzungen, die zu Stapelfehlern und schließlich zum Zwilling führen. Um die Deformationsmechanismen zu verstehen, wäre es daher von Vorteil, direkt die Versetzungen zu beobachten, anstelle der daraus entstandenen Zwillinge. Jedoch werden gute Versetzungstatistiken benötigt, um die Versetzungsaktivität mit der angelegten Spannung zu korrelieren und davon allgemein gültige Aussagen zur Deformation abzuleiten. Gute Versetzungstatistiken können nur eingeschränkt und mit wenigen Methoden erreicht werden. Hingegen gestaltet sich die Detektion von Zwillingen leichter und die Erstellung von guten Zwillingsstatistiken ist möglich.

Eine *in-situ* Betrachtung der Deformationsmechanismen ist von Vorteil, da *in-situ* mehr Informationen über die Deformation gleichzeitig detektiert werden können als *ex-situ*. Des weiteren können *in-situ* temporäre Effekte erfasst werden, die mit der nachgeschalteten Analytik unbeobachtet bleiben. Damit kann ein Ineinandergreifen der Deformationsmechanismen besser aufgelöst werden. Es wurden bereits mehrere Deformationskarten von nc Metallen gezeichnet, die ein Ineinandergreifen der Deformationsmechanismen grafisch darstellen, entweder abhängig von der angelegten Spannung und der Korngröße (Abb. 1.3a) [70, 71] oder von der Dehnrates und Korngröße (Abb. 1.3b) [48, 72].

Neben den Untersuchungen an nc Metallen, die zum Verständnis der Deformationsmechanismen beitragen, besteht Interesse, die Eigenschaften von nc Metallen gezielt zu verändern [73]. Ziel ist es, die hohe Festigkeit von nc Metallen mit großer Duktilität zu verbinden. Ein Ansatz, der bereits zum Erfolg geführt hat, ist die Herstellung einer bimodalen Korngrößenverteilung, bestehend aus einer nc Matrix und großen Körnern [12, 74, 75]. Die großen Körner einer bimodalen Korngrößenverteilung tragen zur Duktilität bei, indem sie Versetzungen aufnehmen, während die kleinen Körner weiterhin für eine hohe Festigkeit sorgen [76–78].

Bimodale Strukturen können z.B. durch kurzzeitiges Erhitzen der nc Metalle erzeugt werden. Es wird vermutet, dass unter Energiezufuhr sich benachbarte Körner mit ähnlichen Kristallorientierungen zu einem größeren Korn vereinen, die damit abnormales Kornwachstum zeigen [12, 30, 79–81].

Ein anderer Ansatz, zur Erhöhung der Duktilität, ist das Einbringen von Nano-Zwillingen (nt) ins Material (Abb. 1.1). Zwillingsgrenzen können als Entstehungsort für Versetzungen dienen oder selbst während der Verformung durchs Korn wandern, um so angelegte Spannung aufzunehmen [18, 82, 83]. An Cu konnte eine Erhöhung der Duktilität durch das Einbringen von Zwillingen erreicht werden, ohne die Festigkeit gegenüber nc Cu zu vermindern, wie die Abb. 1.1 zeigt.

1.2 Herstellung von nc Metallen

Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und der Deformationsmechanismen von nc Metallen ist es notwendig, deren Herstellungsmethode zu beachten, da diese Porosität, Reinheit, Vorzugsorientierung oder Korn-Anisotropie bestimmt und somit einen direkten Einfluss auf den Deformationsverlauf sowie auf die Ausprägungen von Deformationsmechanismen hat [37, 84]. Verunreinigungen können z.B. Korngrenzen fixieren [85, 86]. Des Weiteren werden die Korngrenzstrukturen, die unterschiedliche freie Volumen und Defektstrukturen aufweisen können, von den Herstellungsmethoden beeinflusst [16, 21, 87, 88].

Im Folgenden werden die Herstellungsmethoden für ufg/nc Metalle und Legierungen zusammengefasst und abschließend miteinander verglichen. Das legt die Grundlage für einen Vergleich der Deformationsmechanismen von nc Metallen aus verschiedenen Herstellungsmethoden.

Nanokristalline Vollmaterialien werden entweder mit den Top-down-Prozessen der starken plastischen Deformationstechniken (SPD) [89–93] oder den Bottom-up-Prozessen, wie Edalgaskondensation (IGC) [16, 24], elektrochemische Abscheidung (ED) [10] oder Abscheidung aus der Gasphase (PVD) [24], hergestellt.

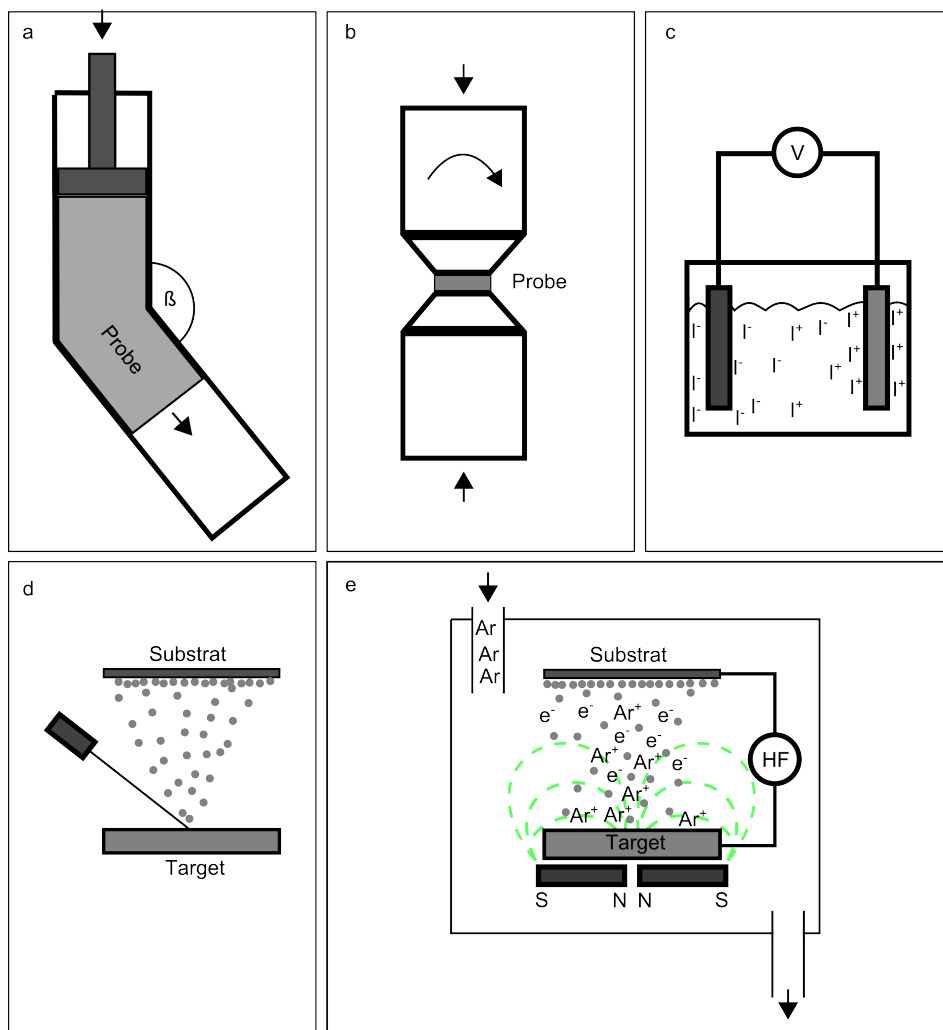


Abb. 1.4.: Herstellungsprozesse für ufg und nc Metalle: a) ECAP, b) HPT, c) ED, d) EBE/PLD und d) Magnetron-Sputtern.

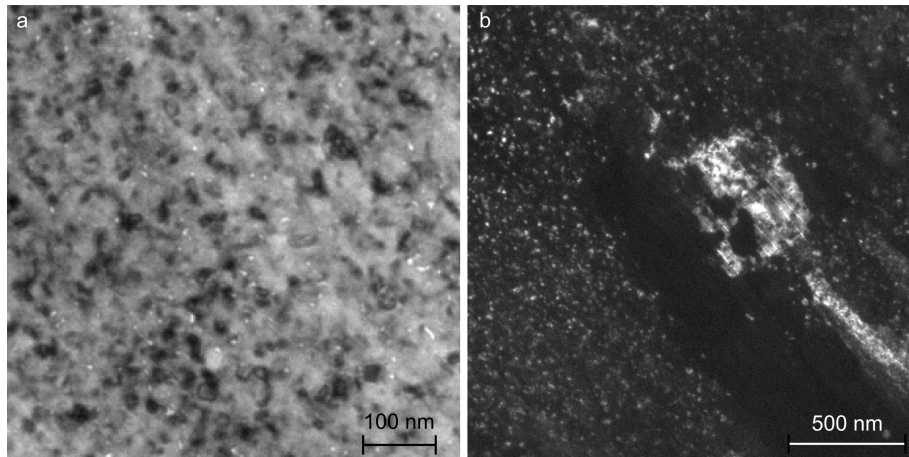


Abb. 1.5.: a) BF-TEM-Bild von Poren in IGC-hergestellten Proben. b) DF-TEM-Bild von großen einkristallinen Körnern in einer nc Matrix.

SPD ist eine Technik, bei der das Material extremen Formveränderungen unterworfen wird, die die Kristallstruktur aufbrechen. Zu den SPD-Techniken zählen Winkel-Pressen durch gleiche Kanäle (ECAP), hydrostatisches Fließpressen (HE), akkumulierte Walzplattierung (ARB) und Hochdruck-Torsion (HPT). Beim ECAP (Abb. 1.4a) [94] wird das Ausgangsmaterial meist mehrmals durch eine sich abknickende Röhre, beim HE [95] durch eine sich verjüngende Röhre gepresst, bis ufg Strukturen entstanden sind. Ultra-feinkörniges Material ist auch mit ARB herstellbar, einem großindustriellen Prozess, bei dem durch mehrfaches Stapeln und Zusammendrücken zwischen einer Doppelrolle die Kristallstruktur aufgebrochen wird, wie es z.B. bei der Herstellung von Damaszener Stahl der Fall ist [96]. Bei HPT wird das Material zwischen zwei sich drehenden Stempeln unter extremen Druck geschert (Abb. 1.4b). Durch dieses Aufbrechen können nc Strukturen entstehen [95].

Für den IGC-Herstellungsprozess wird das Ausgangsmaterial zuerst in Hochvakuum verdampft. Die verdampften Atome kondensieren anschließend zu Partikeln an einer Kältefalle. Nach Abschaben des Kondensates von der Kältefalle wird ein nc Bulk-Pressling durch Verpressung unter hohem Druck hergestellt [97].

Bei der ED wird das nc Metall an einer Elektrode im Elektrolytbad abgeschieden, an der eine Spannung angelegt ist (Abb. 1.4c) [21]. Das Ausgangsmaterial ist die Opferanode, das Substrat die Kathode, an der das Metall reduziert wird. Elektrolyt, Spannung, pH-Wert und Temperatur bestimmen dabei die Struktur. Bei PVD werden Metallatome aus dem Ausgangsmaterial herausgeschlagen, die anschließend divergierend im Hochvakuum zum Substrat fliegen und sich dort zu einem Metallfilm ablagern. Es wird unterschieden zwischen der Verdampfung des Ausgangsmaterials durch gepulste Laserbestrahlung (PLD) (Abb. 1.4d) [37, 97], Elektronenstrahlverdampfung (EBE) (Abb. 1.4d) [88] oder hochfrequentes (HF) Magnetron-Sputtern (Kathodenzerstäuben) (Abb. 1.4e) [15, 98, 99]. Beim HF-Magnetron-Sputtern wird zwischen Ausgangsmaterial und Substrat bei geringem Argondrücken eine hochfrequente Wechselspannung angelegt. Dieses Wechselfeld erzeugt ein Argonplasma durch Stöße von Elektronen mit Ar-Atomen. Eine Gleichspannung, die dem Wechselfeld überlagert ist, beschleunigt die Ar-Ionen in Richtung Ausgangsmaterial, trifft dort auf die Oberfläche und löst Metallatome heraus, die im Vakuum divergierend zum Substrat fliegen. Ein zusätzliches Magnetfeld unterhalb des Ausgangsmaterials bringt die Elektronen auf Spiralbahnen, um die Stoßwahrscheinlichkeit mit Ar-Atomen und damit die Sputterraten zu erhöhen [87].

Mit SPD, ED und PVD können kompakte nc Bulk-Proben hergestellt werden, während IGC-hergestellte nc Proben Poren aufweisen. Der Einfluss von Porosität und Verunreinigungen auf die mechanischen Eigenschaften wurde beim Aufkommen der nc Metalle wenig untersucht. Sanders *et al.* stellten 1997 die Wichtigkeit dieser Aspekte heraus [100]. Poren können z.B. Spannungskonzentrationen während me-

chanischer Tests hervorrufen, was zu einem frühzeitigem Versagen führt [21, 60, 77].

Weiterhin ist festzustellen, dass IGC-Proben je nach Legierung auch größere Körner innerhalb einer nc Matrix aufweisen können (Abb. 1.5b). Die Häufigkeit ist meist gering, da mit XRD-Analysen keine bimodale Korngrößenverteilung beobachtet wurde.

Die Probenherstellungsmethode, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit am häufigsten verwendet wurde, ist Magnetron-Sputtering (Abschnitt 5,6.1). Mit dieser Methode können dünne Filme (im Bereich nm bis wenige μm) produziert werden. Die mechanische Stabilität der Dünnschichten kann verbessert werden, indem der Metallfilm direkt auf ein dehnbares Polyimid-Substrat gesputtert wird. Damit ist der Metallfilm nicht nur stabiler und lässt sich leichter handhaben, sondern es werden auch lokale Spannungserhöhungen während der Zugexperimente vermieden [101–103]. Im Falle der *in-situ* TEM-Zugexperimente (Abschnitt 6.1) haben die Dünnschichten den Vorteil, dass aufwändiges Präparieren aus dem Vollmaterial nicht notwendig ist und die dünnen, gesputterten Filme homogener sind als die aus dem Vollmaterial präparierten TEM-Lamellen.

1.3 Beobachtungen von Deformationsmechanismen in nc Metallen mit TEM

Je nach Gegenstand der Untersuchung von nc Metallen können unterschiedliche Methoden zum Einsatz kommen. Untersuchungsmethoden für nc Metalle sind unter anderem XRD- oder Neutronenbeugung [105, 106], Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Beugung der Rückstreuungselektronen (EBSD), TEM und Atomkraftmikroskopie (AFM) [107, 108]. Röntgen- oder Neutronenbeugungsmethoden haben den Vorteil, mehrere Messdaten, wie z.B. Eigenspannung und Größe der kohärenten Streudomänen gleichzeitig mit guter Kornstatistik und hoher zeitlicher Auflösung für Bulkproben zu liefern [109]. Jedoch können diese Methoden nur einen globalen Mittelwert ausgeben, ohne die Mikrostruktur und Inhomogenitäten von nc Metallen direkt aufzulösen. Um die Mikrostruktur der zu untersuchenden Probe abzubilden, bedarf es z.B. der Elektronenmikroskopie [110]. Ultra-feinkörnige, bis hin zu größeren nc Strukturen, werden üblicherweise mit EBSD auf z.B. Korngröße und Zwillingsdichte hin charakterisiert [111, 112]. Das Auflösungslimit von EBSD liegt bei Strukturgrößen von 30–50 nm. Bei kleineren Strukturgrößen sind TEM-Techniken für die direkte Abbildung von nc Metallen am Besten geeignet. Anfänglich hauptsächlich mit einer Mischung von hochaufgelöster TEM (HRTEM) und Hellfeld/Dunkelfeld-TEM (BF/DF-TEM) untersucht [15, 16, 25], nimmt automatische Kristallorientierungskartierung im TEM (ACOM-TEM) [113–117] einen immer größeren Stellenwert bei der Untersuchung von nc Metallen mit Korngrößen von 10–100 nm ein [116–125].

TEM wurde häufig zusätzlich zu XRD-Untersuchungen eingesetzt, um die Mikrostruktur von nc Metallen aufzuzeigen und deren Korngröße zu bestätigen [61, 74, 126, 127]. Jedoch führten Verbesserungen

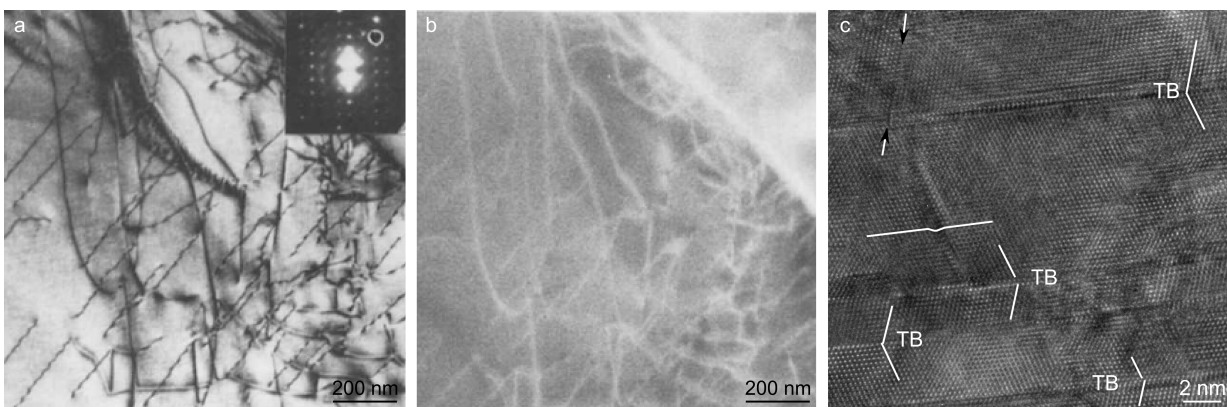


Abb. 1.6.: a) BF-TEM und b) WB-Abbildung von einem Versetzungs-Netzwerk [104]. c) HR-TEM Aufnahme von deformierten und verzwilligten Ag. Zwillingsgrenzen sind mit TB markiert, Versetzungen mit Pfeilen und gekrümmter Linie.

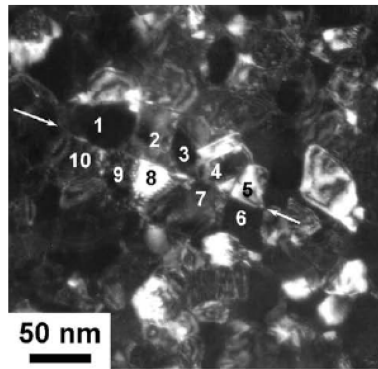


Abb. 1.7.: DF-TEM-Abbildung der mesoskopischen Scher-Ebenen in HPT verformtem Pd [48].

der Methoden dazu, dass die Überlappungen von SEM-EBSD, TEM und XRD größer wurden. Zunehmend wurden SEM/TEM Methoden besonders bei *in-situ* Untersuchungen auch unabhängig von XRD eingesetzt. Im Folgenden werden TEM-Untersuchungen zu den in der Einleitung diskutierten Deformationsmechanismen und Aspekten von nc Metallen vorgestellt, da TEM die Methode war, auf der die Ergebnisse dieser Arbeit hauptsächlich basieren.

Ein Aspekt der Probenherstellung von nc Metallen sind eingebaute Poren. Diese können z.B. mit BF-TEM abgebildet werden. Entweder sind die Poren groß genug, dass sie direkt im BF-TEM-Bild sichtbar sind [76] oder wenn sie im Bereich weniger Nanometer sind, können Poren im Unter- oder Überfokus des BF-TEM-Bildes dargestellt werden. Die Poren erscheinen dann als Kreise im Bild (Abb. 1.5a). Weitere Methoden zum Nachweis von Poren sind die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) und die Neutronenbeugung [10, 128].

Die bei der Herstellung von nc Metallen eingebauten Versetzungen beeinflussen wie Poren den Deformationsverlauf und eine Versetzungsaktivität kann während der Deformation stattfinden. Eine Charakterisierung und Quantifizierung von Versetzungen zur Analyse der Deformationsmechanismen ist daher von Vorteil. Jedoch wird die Detektion und Quantifizierung von Versetzungen zu kleineren Korngrößen schwieriger. Eine direkte Abbildung ist ausschließlich mit TEM möglich (Abb. 1.6, siehe auch Abschnitt 2.4.5) [129, 130]. Allen TEM-Methoden zur Darstellung von Versetzungen gemeinsam ist, dass Versetzungen nur in Körnern bestimmter Kristallorientierung beobachtet werden können. Eine statistische Quantifizierung von Versetzungen ist nur eingeschränkt möglich, indem die Probe in mehreren Orientierungen untersucht wird. Ein indirekter Nachweis von einem Teil der Versetzungsaktivität über z.B. Zwillingsaktivität ist daher eine gute Alternative (siehe Abschnitt 5). Der Nachweis von Zwillingen ist zum Teil weniger orientierungsabhängig und Zwillingsstatistiken sind meist leichter zu erstellen als Versetzungsstatistiken.

Einfacher als die Abbildung der Versetzungen gestaltet sich die Detektion mesoskopischer Gleit/Scher-Ebenen. Die Aneinanderreihung von am Gleiten beteiligte Körner ist im DF-TEM durch eine gemeinsame Korngrenzlinie in Abb. 1.7 zu sehen. Möglicherweise können solche Ebenen auch durch die Präparation induziert werden. Eine Unterscheidung von präparativ oder durch Deformation induzierte Gleitebenen kann nur mit *in-situ* TEM-Untersuchungen erfolgen.

Die der Deformation von Proben nachgeschaltete Analytik kann immer nur einen Teil der Ereignisse abbilden und beinhaltet einen größeren Fehler bei der Ergebnisinterpretation als bei *in-situ* Untersuchungen. Speziell die Untersuchung von Versetzungen ist nur *in-situ* möglich, da im Nachhinein nur ein Bruchteil der Versetzungen noch detektierbar ist, der Großteil wird bei nc Metallen wieder an Korngrenzen absorbiert. Representative *ex-situ* Untersuchungen beschränken sich daher auf einige wenige

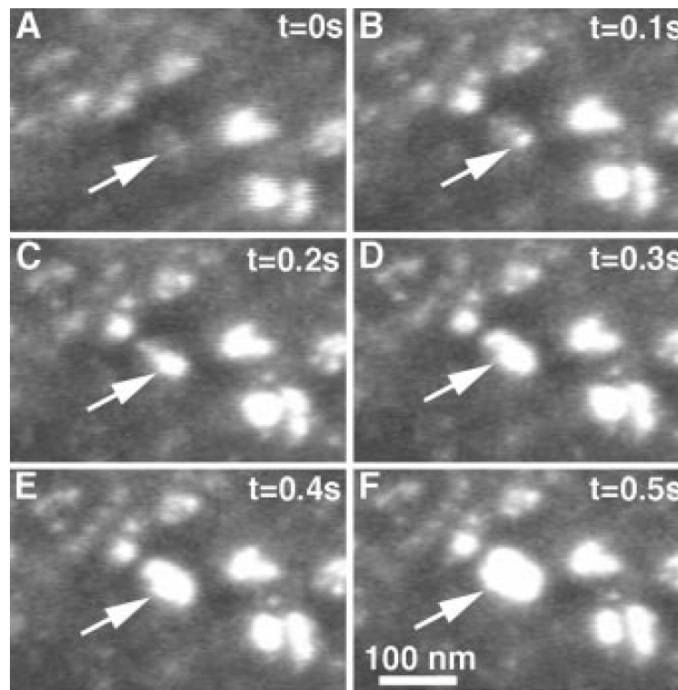


Abb. 1.8.: DF-TEM-Beobachtung der Entstehung eines Korn-Agglomerates (Pfeil) zu verschiedenen Zeitpunkten [52].

Mechanismen und sind bei lokalen Inhomogenitäten in der Probe nicht zuverlässig, da der mit TEM untersuchte Bereich nicht zwingend die Gesamtheit der Probe widerspiegelt. Die große Chance von *in-situ* TEM-Untersuchungen liegt darin, nicht nur akkumulierte plastische Effekte abzubilden, sondern lokal einzelne Geschehnisse. Im Folgenden soll kurz wiedergegeben werden, was Gegenstand der aktuellen Forschung im Bereich von *in-situ* TEM-Untersuchungen an nc Metallen ist. Für weiterführende Informationen wird auf das Buch von Dehm, Howe und Zweck [131] verwiesen.

An einkristallinen Filmen wurde der Einfluss der Schichtdicke auf die Versetzungsaktivität untersucht [132–136]. Oh *et al.* beobachteten an 160 nm dicken, einkristallinen Au Dünnschichten hauptsächlich die Entstehung von vollständigen Versetzungen, während in dünneren Filmen hauptsächlich Partialversetzungen beobachtet wurden. Youssef *et al.* konnten im *in-situ* TEM-Zugexperiment an nc Cu (Korngröße 23 nm) das Entstehen und Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen beobachten [129]. Wang *et al.* wiesen Versetzungsaktivität auch an ~ 10 nm nc Pt nach und zeigten, dass in kleineren Körnern Teilversetzungen zu Stapelfehlern führen [137]. Im Gegensatz zu TEM liefert XRD bessere Versetzungsstatistiken. Lohmiller *et al.* konnten an nc Pd die Versetzungsaktivität unter mechanischer Belastung mittels XRD nachverfolgen [138].

Neben der Versetzungsaktivität wurde mechanisch getriebenes Kornwachstum auf Grund von Korngrenzmigration und Kornagglomeration beobachtet [52, 139, 140]. Die Interpretationen von *in-situ* DF-TEM Daten, auf die meist zurückgegriffen wird, gestalten sich oftmals schwierig, da eine globale Probenkipfung oder -verbiegung eine Kontraständerung der Körner hervorrufen und so ein Kornwachstum vortäuschen kann (Abb. 1.8) [52, 141–143]. Diese Unsicherheit besteht bei ACOM-TEM-Daten nicht. Der Vorteil von ACOM-TEM zur Analyse von Kornwachstum gegenüber DF-TEM wird in mehreren Abschnitten dieser Arbeit deutlich (siehe Abschnitt 3.5).

Im Gegensatz des indirekten Nachweises der Kornrotation durch Kornagglomeration [52] konnten Wang *et al.* mit Hilfe von Nano-Strahl-Elektronenbeugung (NBED) Kornrotation direkt nachweisen [5]. Der Abgleich von den Beugungsmustern zweier Körner, bei dem ein Korn deutliche Veränderung zeigte, das

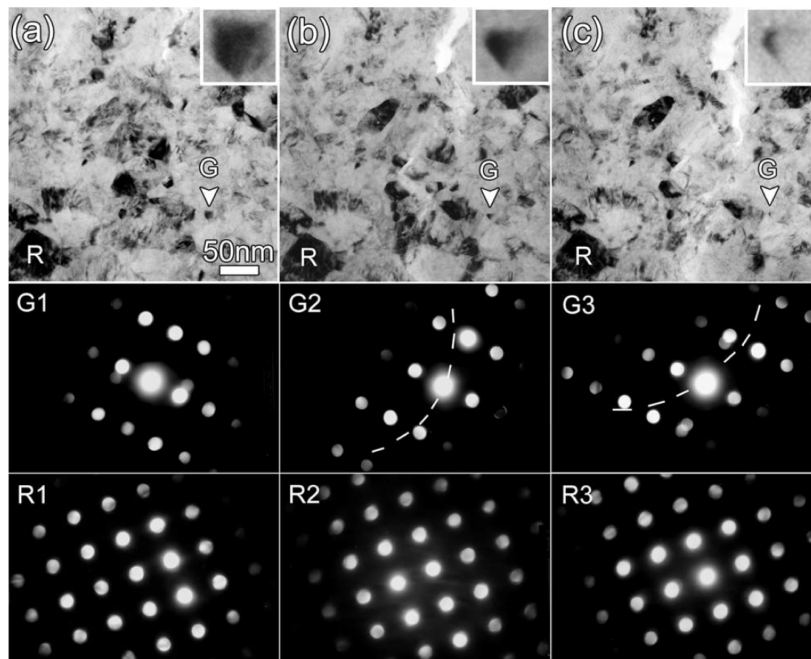


Abb. 1.9.: Serie von *in-situ* BF-TEM-Bildern und korrespondierenden NBD-Mustern zweier Körner G und R. Das Korn R ist ein Referenzkorn das kaum Veränderung des NBD-Musters zeigt, während das Korn G deutlich Kornrotation zeigt [5].

andere kaum, ließ die Autoren schlussfolgern, dass eine globale Probenrotation auszuschließen sei und stattdessen lokale Kornrotation stattgefunden hat (Abb. 1.9). Auf die Schwierigkeiten der Differenzierung zwischen lokaler Kornrotation und globaler Probenrotation oder -verbiegung wird in Abschnitt 6.1 näher eingegangen.

Einen weiteren Aspekt von ufg und nc Metallen, den Bauschinger-Effekt, haben Rajagopalan *et al.* mit *in-situ* TEM-Zugexperimenten an nc Au und nc Al untersucht [144]. Der Bauschinger-Effekt bezeichnet die Abnahme der Elastizitätsgrenze nach Umkehrung der Belastung bis zur plastischen Deformation. Er wird hervorgerufen durch lokal unterschiedliche Antworten des heterogenen Materials auf die angelegte Spannung. Größere Körner bzw. Körner mit zur Verformung bevorzugter Kristallorientierung, können sich elastisch besser verformen als kleine Körner oder Körner mit zur Verformung ungünstig ausgerichteter Kristallorientierung und damit höhere Spannungen speichern als kleine Körner. Versetzungen, die bei der Belastung aktiviert und an Korngrenzen oder Defekten aufgestaut wurden, löschen sich bei der Entlastung mit entgegengesetzt, aktivierten Versetzungen aus oder blockieren sich und führen so zu einer Änderung der Festigkeit [144,145]. An heterogenem nc Al wurde ein Bauschinger-Effekt beobachtet, während an mikrostrukturell homogenem nc Al sowohl im Experiment als auch in der Simulation kein Bauschinger-Effekt beobachtet wurde [144]. Der Vergleich verdeutlicht den Einfluss der Kristallstruktur auf den Bauschinger-Effekt.

1.4 Forschungsziele

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Deformationsmechanismen von nc $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ -Metallen und -Legierungen *in-situ* mit TEM zu untersuchen. Das System $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ hat gegenüber anderen Systemen den Vorteil, dass beide beteiligten Metalle Edelmetalle sind, somit zu den am schwersten zu oxidierenden Metallen gehören, in hoher Reinheit erhältlich und mischbar sind, deutlich unterschiedliche Stapelfehlerenergien besitzen und darüber hinaus während einer TEM-Lamellen-Präparation mit FIB das verwendete Ga nicht in dem Maße an Korngrenzen einlagert, wie es z.B. bei Al der Fall ist (siehe Abb. 2.21 Abschnitt 2.4.8). Durch den Unterschied in der Stapelfehlerenergie ($\gamma_{\text{Au}} = 50 \text{ mJ/m}^2$ [146], $\gamma_{\text{Pd}} = 169 \text{ mJ/m}^2$ [82]) wurde erwartet, dass reines Au eine höhere Versetzungsaktivität und damit auch eine höhere Zwillingsaktivität zeigt, während reines Pd leichter über Korngrenzmechanismen verformt. In der Legierung wurde erwartet, dass der Zusatz von Au in den Pd Legierungen zur Verfestigung des Materials führt [147].

Typischerweise werden die lokalen Deformationsmechanismen von nc Metallen mit BF/DF-TEM untersucht. Besonders bei *in-situ* Untersuchungen können die Kontrastveränderungen der BF/DF-TEM-Abbildung z.B. durch Biegung der Probe zu Fehlinterpretationen führen. Eine Herausforderung ist die exakte Bestimmung der Korngrenze und die Erkennung von CSL-Grenzen. Zu Anfang dieser Doktorarbeit wurden daher verschiedene TEM-Abbildungsmethoden miteinander verglichen und auf *in-situ* Tauglichkeit getestet. Anhand von *ex-situ* Zugexperimenten an nc Pd und der Analyse von Kornwachstum und Zwillingsaktivität mit der ACOM-TEM-Methode sowie der klassischen DF-TEM-Methode konnten beide Methoden miteinander verglichen werden. Eine Gegenüberstellung der quantitativen Ergebnisse ist im Abschnitt 3.5 enthalten, aus der der Vorteil von ACOM-TEM gegenüber BF/DF-TEM ersichtlich wird.

Darüber hinaus wurde die ACOM-TEM-Methode mit der XRD-Methode verglichen. Dies ermöglichte eine Aussage zu treffen, inwieweit die bezogen auf die Anzahl der untersuchten Körner statistisch eingeschränkte und lokale TEM-Untersuchung auf die XRD-Untersuchung am Bulkmaterial übertragbar ist. Dazu bot es sich an, ein bereits mit Synchrotron-XRD ausführlich untersuchtes nc Ni-System mit ACOM-TEM bezüglich der Entwicklung von Korngröße und -form sowie der Textur quantitativ auszuwerten (Abschnitt 4). Weiterhin wurde anhand der *ex-situ* Zugexperimente an nc Pd die automatische ACOM-TEM-Auswerteroutine mit der Synchrotron- und Labor-XRD-Methode verglichen (Abschnitt 5).

Von den Ergebnissen aus den *ex-situ* Zugexperimenten an nc Pd konnte der Erwartungshorizont für *in-situ* TEM-Untersuchungen an nc $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ abgesteckt werden (Abschnitt 6). Während bei *ex-situ* TEM-Untersuchungen lediglich Textur, Korngröße und Zwillingsdichte als Summe der abgebildeten Körner ermittelt werden können, war für die *in-situ* TEM-Untersuchung ein direktes Nachverfolgen einzelner Deformationsmechanismen erwartet worden. Dabei lag das Augenmerk auf den lokalen Mechanismen, um z.B. bei Kornwachstum zwischen Atomdiffusion oder Kornrotation als treibende Kräfte unterscheiden zu können. Zusätzlich konnte davon ausgegangen werden, eine mögliche Kornrotation und Ausbildung von Scherbändern nachverfolgen zu können.

Für die Auswertung von einzelnen Orientierungskarten basierend auf EBSD- oder ACOM-TEM-Daten gibt es kommerzielle Software. Hingegen fehlten spezielle Auswerteroutinen für den Vergleich von Orientierungskarten aus *in-situ* Zugexperimenten. Somit bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit aus der Entwicklung einer automatischen, benutzerunabhängigen Auswerteroutine basierend auf der ACOM-TEM-Methode, die speziell auf die *in-situ* Aspekte angepasst ist. In diesem Zuge zeigte sich die Notwendigkeit der Entwicklung geeigneter Datenfilter. Erst durch die Kombination mehrerer Filter konnte so eine quantitative und zuverlässige Auswertung der Orientierungskarten gewährleistet werden. Die ACOM-TEM-Datenaufbereitung wird in den Abschnitten 3.1-3.4 vorgestellt. Abschnitt 6.1 geht auf die *in-situ* Aspekte ein.

Zwei Aspekte zur Untersuchung von nc Metallen wurden vor *in-situ* Zugexperimenten analysiert. Zum Einen wurde der Einfluss der Präparation auf die Mikrostruktur untersucht. Mögliche Präparationseffekte waren Kornwachstum durch Energieeintrag von z.B. Ga-Ionen bei der FIB-Präparation, Defektgenerierung durch Ionenbeschuss oder der Eintrag von Fremdatomen durch elektro-chemisches Polieren oder Ionenbeschuss. Die letzten beiden Aspekte spielen besonders bei *in-situ* Untersuchungen eine Rolle, da sie z.B. die Festigkeit und die Zwillingsbildung beeinflussen können. Die Ergebnisse wurden in Abschnitt 2.4.8 zusammengefasst.

Darüber hinaus wurde die neue Methode von nc Metallen auf nanoverzwillingte (nt) Systeme übertragen, um den Einfluss von Zwillingsgrenzen auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurde nt Cu *in-situ* im TEM verformt (Abschnitt 7). Anhand von nt Ag Nano-Drähten wurde darüber hinaus der Einfluss der Zwillingsgrenzen auf das E-Modul und die plastische Verformung untersucht. Dazu war die Entwicklung neuer Versuchsaufbauten notwendig. Da die Experimente an Nano-Drähten thematisch von den zuvor dargestellten Ergebnissen leicht abweichen und eigenständig sind, werden die Ergebnisse im Anhang Abschnitt A.2 beschrieben.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse gliedern sich jeweils in einen Experiment-, Ergebnis- und Diskussionsteil. Der Abschnitt 3 enthält die Methodenentwicklung und geht auf einzelne Aspekte der ACOM-TEM-Datenauswertung ein. Die in Abschnitt 4 erwähnten XRD-Untersuchungen sind Bestandteile der Doktorarbeit von Jochen Lohmiller, mit dem eine enge Zusammenarbeit bestand. Während seine Arbeit die globale Auswertung von *in-situ* Synchrotron-XRD-Messungen an nc Metallen beinhaltet, liegt das Augenmerk dieser Arbeit auf der *in-situ* Untersuchung und Abbildung von lokalen Deformationsprozessen. Da die Fragestellung in beiden Arbeiten die gleiche war, jedoch von einem anderen Blickwinkel betrachtet, wird hier aus seiner Arbeit zitiert, um das Verständnis über die Deformationsmechanismen von nc Metallen zu erweitern.



2 Methoden

Für die Analyse von nc Metallen mit Strukturgrößen im Bereich von 10-100 nm, sind im wesentlichen die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) etabliert. Beide Methoden ergänzen und überschneiden sich. Mit beiden Methoden können z.B. Informationen zu Kristallitgröße und -verteilung sowie Textur gewonnen werden, so dass sich die Kombination der Methoden zur skalenübergreifenden Charakterisierung eignet. Die Stärke von XRD liegt in der Gewinnung von Informationen zur Kristallstruktur im reziproken Raum mit einer hervorragenden Statistik für Bulkmaterialien, während TEM meist zur Abbildung der Mikrostruktur im Realraum verwendet wird. In dieser Arbeit kamen beide Methoden zum Einsatz, um die Ergebnisse abzugleichen und die Methoden gegenseitig zu validieren. Im Folgenden wird auf beide Methoden, sowie die Präparationsmethode FIB in Kombination mit REM eingegangen.

2.1 Röntgendiffraktometrie

Die weitgehend zerstörungsfreie Röntgendiffraktometrie (XRD) wird unter anderem zur Bestimmung der Korngröße und der Mikro-Dehnung eingesetzt. Zerstörungsfrei ist die Methode nur bei Materialien, die hart gegenüber den Röntgenstrahlen sind, wie z.B. Metalle, nicht aber bei biologischen Proben. Die Informationen, die aus dem Röntgenspektrum entnommen werden können, lassen sich auf die kohärente Beugung der Röntgenstrahlung an einem Gitter, beschrieben durch die Bragg-Gleichung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

zurückführen. Dabei ist λ die Wellenlänge, d_{hkl} der Gitternetzebenenabstand und θ_{hkl} der Streuwinkel (Abb. 2.1a). Die hkl-Indizierung bezieht sich auf die hkl-Orientierung eines Kristalls. Bei einem perfekten, unendlich ausgedehnten Kristall wäre, wenn die Beugungsbedingung erfüllt ist, ein Deltapeak in der detektierten Röntgenintensität zu sehen. Jedoch ist auf Grund von Imperfektionen des Messaufbaus und der Probe, wie z.B. Wellenlängenaufspaltung der Röntgenquelle und Gitterfehler, eine Peakverbreiterung zu beobachten. Peakverschiebungen entstehen bei konstanter Wellenlänge der Röntgenstrahlung durch Veränderungen des Gitterabstandes, die durch Veränderung der Legierungszusammensetzung oder elastische Dehnung des Kristallgitters gemittelt über das Bulkvolumen hervorgerufen werden kann.

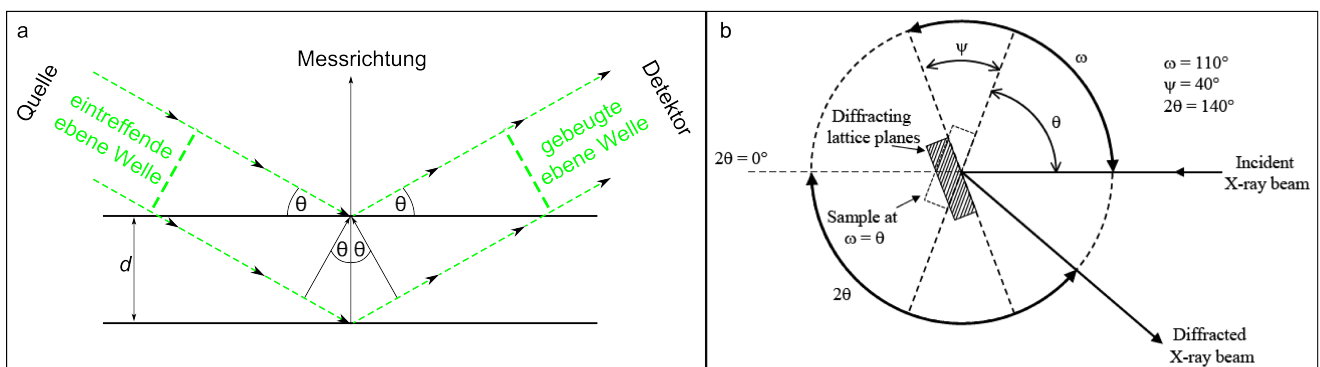


Abb. 2.1.: a) Schema zur Beschreibung der Bragg-Beugung am Gitter. b) Schematischer Aufbau zur Messung der Eigenspannung mit der $\sin^2 \psi$ Methode [148].

Die intrinsische Peakverbreiterung durch den Messaufbau bestimmt die Auflösungsgrenze des Messsystems. Die Kalibrierung des Messaufbaus erfolgt durch Messung eines Standards (z.B. LaB₆), der selbst nur eine geringe Peakverbreiterung zeigt. Die verbleibende Peakverbreiterung kann in einen Korngrößenanteil und einen Anteil, der durch Variationen der Gitterdehnung entsteht, zerlegt werden [149–151]. Die Korngröße D bzw. die Größe der kohärenten Streudomänen, ist umgekehrt proportional zum Lorentz-Anteil β_L der integralen Breite der Peakform

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

und die Gitterspannung σ_G zum Gauß-Anteil β_G

$$\sigma_G = \frac{\beta_G}{4 \tan(\theta)}. \quad (2.3)$$

Abhängig vom Messaufbau werden verschiedene Methoden für die Zerlegung in die beiden Beiträge angewandt. Für den Laboraufbau in der Bragg-Brentano-Geometrie, wird meist die Warren-Averbach- oder die Williamson-Hall-Methode verwendet [149]. Beide Methoden bestimmen die Lorentz-Gauß-Anteile aus mehreren Peaks.

Eigenspannungen in der Probe werden unter anderem über die $\sin^2 \psi$ Methode ermittelt [148]. Dazu werden Peakverschiebungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ gemessen (Abb. 2.1b). Aus der Auftragung vom Gitterabstand d , der sich über die Peakverschiebung und die Gleichung 2.1 ergibt, gegenüber $\sin^2 \psi$, lässt sich die Eigenspannung mit

$$\sigma_E = \frac{E}{(1 + \nu) \sin^2 \psi} \frac{d_\psi - d_n}{d_n} = \frac{E}{(1 + \nu)} m \quad (2.4)$$

berechnen. Dabei ist ν die Poissonzahl, d_ψ der Gitterabstand im Winkel von ψ bzw. d_n bei $\psi = 0$ und m die Steigung der Geraden im d - $\sin^2 \psi$ -Diagramm.

Die Single-Line-Methode [150, 151], bei der nur ein Peak zur Auswertung (z.B. Korngröße) herangezogen wird, bietet sich bei anisotropen Materialien an. Weiterhin findet die Single-Line-Methode bei *in-situ* Synchrotron-Deformationsexperimenten Anwendung (siehe Abschnitt 4). Im Gegensatz zur Bragg-Brentano-Geometrie, bei der die Probe im Winkel θ bestrahlt wird und der Detektor im Winkel von 2θ steht, ist der Strahleinfall im Synchrotron normal zur Probenoberfläche und orthogonal zur Deformationsrichtung. Damit verändert sich die Messrichtung (θ_{hkl}), die Winkelhalbierende zwischen Einfalls- und Ausfallswinkel, mit den hkl-Peaks. Mit größerer 2θ -Ablenkung nimmt der Winkel zwischen Druckrichtung und Gitterebenen ab. Dies hat zur Folge, dass sich geometrisch bedingt die uniaxiale Deformation in höher indizierten hkl-Peaks (größere 2θ -Winkel) weniger stark äußert als bei kleineren hkl-Peaks [152]. Daher bietet es sich an, nur einzelne Peaks mit der Single-Line-Methode auszuwerten.

Die Synchrotron-Methode hat mehrere Vorteile gegenüber der Labor-Bragg-Brentano-Methode. Durch die hohe Energie der Synchrotron-Röntgenstrahlen ist deren Eindringtiefe größer als bei Labor-Röntgenstrahlen. Das ermöglicht die Untersuchung von Bulk-Proben in der Transmission und eignet sich in Kombination mit einem Flächendetektor, mit dem mehrere hkl-Reflexe gleichzeitig erfasst werden können, besonders für *in-situ* Experimente.

2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden Elektronen zur Abbildung des zu untersuchenden Objekts verwendet. Dabei wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Oberfläche gerastert und die Wechselwirkungsprodukte für jeden Bildpunkt mit verschiedenen Detektoren erfasst und zu einem Bild zusammengesetzt (Abb. 2.2). Üblicherweise werden die von der Probe reflektierten oder emittierten Elektronen detektiert. Je nach Mikroskoptyp ist jedoch auch die Detektion der transmittierten Elektronen möglich (genannt „Raster-Transmissionselektronenmikroskopie“ (STEM)). Dies setzt elektronentransparente Proben voraus.

Der Elektronenstrahl wird in modernen REMs und auch TEMs über eine Feldemissionskathode (FEG) erzeugt. Bei der FEG handelt es sich um eine feine Spitze aus Wolfram, die mit Zirkonium beschichtet ist. Wird eine Austrittsspannung an die Spitze angelegt, treten durch die hohen lokalen Felder an der Spitze Elektronen aus dem Material aus. Nach der Beschleunigung der Elektronen über elektrostatische Felder (typischerweise im Bereich von 5 kV und 30 kV) fokussieren Magnetspulen den Strahl auf der Probe.

Gegenüber dem Lichtmikroskop hat das REM eine bessere Schärfentiefe und eine bessere theoretische räumliche Auflösung r_{Rayleigh} , die durch die Anregungsspannung der Elektronen U und die de-Broglie-Wellenlänge λ bestimmt ist:

$$r_{\text{Rayleigh}} = 1,22 \frac{\lambda}{\sin \alpha} \quad (2.5)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \quad (2.6)$$

$$\lambda_{\text{relativistisch}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU + \left(\frac{eU}{c}\right)^2}} \quad (2.7)$$

Dabei ist α der Winkel zwischen zwei gerade noch auflösbaren Punkten, h das Plancksche Wirkungsquantum, p der Elektronenimpuls, m_0 die Ruhemasse eines Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Auf Grund des Wechselwirkungsvolumens der Elektronen mit dem Probenmaterial reduziert sich jedoch die theoretisch mögliche räumliche Auflösung teilweise, da die Wechselwirkungsprodukte aus unterschiedlichen Tiefen des Materials austreten können (Abb. 2.3). Je nach Wechselwirkung der Elektronen

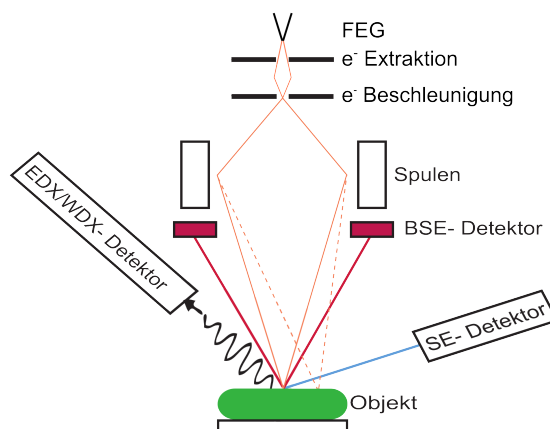


Abb. 2.2.: Prinzipskizze eines FEG-REM mit Detektoren, die typischerweise eingesetzt werden: Der Rückstreuelektronen- (BSE) Detektor, der Sekundärelektronen- (SE) Detektor und der Röntgenquant-Detektor. Röntgenquanten werden entweder mit energiedispersiven- (EDX), oder wellenlängendispersiven- (WDX) Detektoren erfasst.

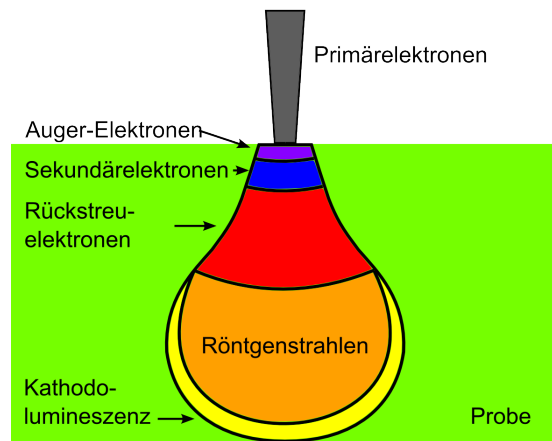


Abb. 2.3.: Wechselwirkungsvolumen der einzelnen Wechselwirkungsprodukte ausgehend von eintreffenden hochenergetischen Elektronen. Die Eindringtiefe und Ausdehnung ist vom Probenmaterial und dem Primär-Elektronenstrahl abhängig.

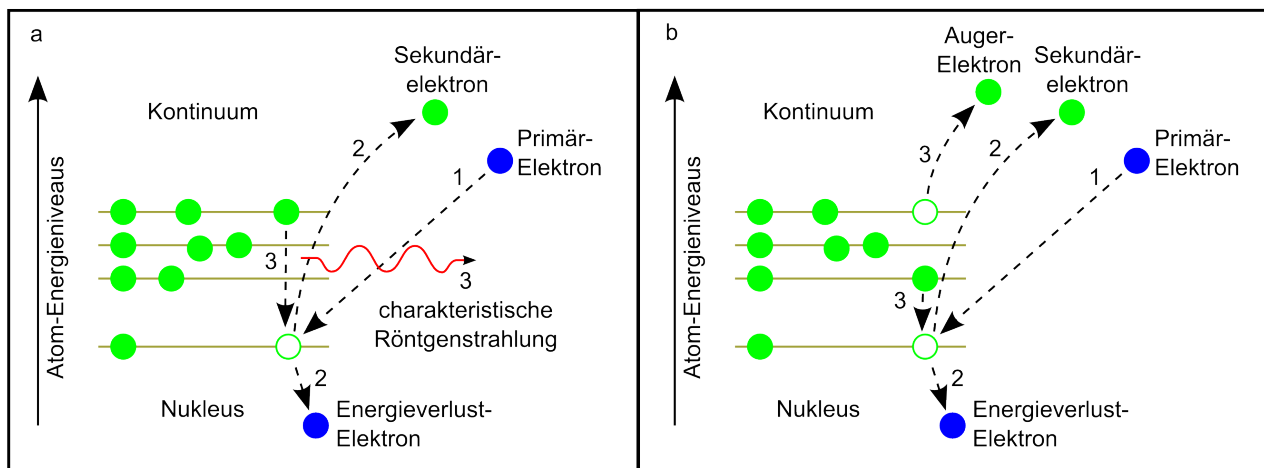


Abb. 2.4.: Wechselwirkungsprinzipien: a) Erzeugung charakteristischer Röntgen-Quanten. b) Auger-Elektronenentstehungsprozess.

mit der Probe können verschiedene Signale erfasst werden, die unterschiedliche Informationen enthalten. Elektronen die von der Probe zurückgestreut werden, die Rückstreuerelektronen (BSE), geben einen Materialkontrast, da der Wirkungsquerschnitt nach Rutherford

$$\sigma(\theta) = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0 E_0)^2} \frac{\Omega}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \quad (2.8)$$

proportional zur Ordnungszahl im Quadrat Z^2 ist.

Sekundärelektronen (SE), die durch die eintreffenden Elektronen aus der Elektronenhülle geschlagen werden, sind energetisch niedriger als die BSE. Auf Grund der niedrigeren Energie können nur oberflächennahe SE wieder aus der Probe austreten und erfasst werden. Daher ist die räumliche Auflösung nicht durch ein großes Wechselwirkungsvolumen beeinträchtigt. SE zeigen eine hohe Kantenschärfe, da an der Kante durch die größere Oberfläche vermehrt Elektronen austreten können. Je nach Wahl des Detektors kann ein Materialkontrast, wie beim In-Lens-Detektor, oder ein topografischer Kontrast, wie beim Everhart-Thornley-Detektor, einem Szintillator mit Photomultiplier, beobachtet werden. Durch die seitliche Anbringung des Everhart-Thornley-Detektors, entsteht eine Art Schattenwurf und somit ein räumlicher Eindruck.

Röntgenquanten werden erzeugt, wenn ein Elektron einer äußeren Schale auf eine Leerstelle in der inneren Schale herunterfällt. Diese Leerstelle wird bei einem unelastischen Streuprozess eines eintreffenden Elektrons mit einem gebundenen Elektron erzeugt. Die austretenden Röntgenquanten entsprechen Bindungsenergie differenzen der Elektronen, sind somit charakteristisch für das jeweilige Element und liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung des Materials (Abb. 2.4a). Sie können über zwei Detektortypen detektiert werden. Der wellenlängendispersive Detektor (WDS) hat die bessere Energieauflösung gegenüber dem energiedispersiven Detektor (EDX). Jedoch hat der EDX-Detektor die bessere Quantenausbeute und nimmt ein Röntgenspektrum in kürzerer Zeit auf.

Ähnlich dem Röntgen-Prozess können Auger-Elektronen entstehen. Auch sie liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung. Wird ein Elektron der inneren Schale durch ein eintreffendes Elektron herausgeschlagen, kann diese entstandene Leerstelle durch ein Elektron einer weiter außen liegenden Schale eingenommen werden. Bei diesem Platzwechsel von äußerer Schale zur Inneren wird Energie frei, die ausreicht, ein Elektron der äußersten Schale aus der Bindung zu drängen. Das freigewordene Elektron ist dann ein Auger-Elektron und besitzt für die Bindung charakteristische Energie (Abb. 2.4b). Fällt ein durch Streuung mit einem eintreffenden Elektron angeregtes Elektron in den Grundzustand zurück, kann die Energie in Form von Lichtquanten emittiert werden. Dieser Vorgang wird als Kathodolumineszenz bezeichnet.

2.3 Fokussierte-Ionenstrahl-Mikroskopie

Ein modernes fokussiertes Ionenstrahlgerät (FIB) vereint heutzutage ein REM mit einer zusätzlichen Ionenoptik, Gasinjektionen und einem Mikromanipulator und macht es so zu einem multifunktionalen Werkzeug, das unter anderem zur TEM-Probenpräparation eingesetzt wird.

Als Ionenquelle wird meist Gallium eingesetzt, neuerdings auch zunehmend Helium [153–156]. Bei der Ga-Quelle (Quelle aus flüssigen Metallionen (LMIS)) handelt es sich um einen FEG-ähnlichen Aufbau mit einer Wolframnadel, die mit flüssigem Ga benetzt wird. Bei angelegter Spannung bildet sich ein Taylor-Kegel aus, eine feine Spitze aus Ga auf der W-Spitze, in dem das Gallium ionisiert und im Potentialfeld vorwärts beschleunigt wird [157]. Die Beschleunigung (typischerweise im Bereich 1 kV bis 30 kV) und Fokussierung geschieht ähnlich zum SEM mit magnetischen und teilweise mit elektrostatischen Linsen. Der de-Broglie Wellenlänge Gleichung 2.7 zufolge ist auf Grund der höheren Masse die theoretisch erreichbare Auflösung mit Ga-Ionen besser als mit Elektronen. Die erreichbare Auflösung an einer Probe wird allerdings durch die gegenseitige Abstoßung der Ionen, Linsenfehler und das Wechselwirkungsvolumen in der Probe, das im Vergleich mit Elektronen signifikant kleiner ist, beschränkt [158, 159]. Üblicherweise werden mit modernen Ga-Ionen Systemen Strahldurchmesser von 2,5-7 nm erreicht.

Mit kleinen Ionenströmen kann auf Grund der geringen gegenseitigen Abstoßung und der geringeren Linsenfehler mit achsnahen Strahlen eine bessere Auflösung erzielt werden. Diese kommen vorwiegend bei der Abbildung zur Anwendung. Ein Vorteil der Ionen- gegenüber der Elektronenoptik ist der bessere Kontrast zwischen unterschiedlich orientierten Körnern durch Kanalisierung der Ionen an den Atomsäulen des Materials [160–162].

Große Ionenströme werden zum Abtragen von Material durch Stoßvorgänge eingesetzt. Wechselwirkungsprozesse der Ionen mit der Probe sind zusätzlich zu den Prozessen, die beim Elektronenbombardement auftreten und dem Abtragen von Atomen und sekundären Ionen, das Implantieren der Primärionen im Probenmaterial und die Erzeugung von Defekten. Ionenbombardement kann zu Leerstellen, Zwischengitteratomen, Versetzungen und letztendlich zu einer Oberflächenamorphisierung führen [163].

Neben dem Abtragen von Material kann durch eine Gasinjektion auch Material, unter anderem Pt, W oder C, abgeschieden werden. Diese Materialien liegen als gasförmige organische Verbindungen vor, die unter der Ionen- oder Elektronenbestrahlung aufgespalten werden. Die Abscheidungsproduk-

te bei metallorganischen Verbindungen sind eine Mischung aus Metall und Kohlenstoff. Die Abtragsrate wird durch Probenmaterial, Stromstärke, Anregungsspannung, Einfallswinkel und Scanmuster bestimmt [153]. Reaktive Gase können durch Ätzen den Ionenabtrag beschleunigen.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können im Gegensatz zum REM nur elektronentransparente Proben in Transmission analysiert werden. Die Elektronentransparenz hängt dabei von der Ordnungszahl der Elemente in der Probe, der Beschleunigungsspannung der Elektronen und der Orientierung der Atomsäulen im Kristallgitter relativ zum Elektronenstrahl ab. Typischerweise arbeiten moderne TEMs bei Beschleunigungsspannungen zwischen 60 kV und 300 kV und können auf Grund der höheren Spannungen im Vergleich zum REM und der geringen Probendicke atomare Auflösung erreichen. Die Probendicke hat dabei einen entscheidenden Einfluss, wie aus der Abb. 2.3 zu erkennen ist, da das Wechselwirkungsvolumen bei dünnen Proben abgeschnitten wird. Darüber hinaus gab es Versuche, die Auflösung von TEMs durch höhere Spannungen weiter zu verbessern. So gibt es TEMs, die im 1-3 MV-Bereich betrieben werden. Allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit, die Probe während der TEM-Untersuchung durch knock-on-Prozesse zu zerstören, mit der Spannung zu. Zudem sind diese Geräte extrem teuer und Aberrationen der Optiken limitieren die Auflösung. Daher werden heutzutage Korrektoren eingesetzt, die vor allem die sphärische Aberration, aber zum Teil auch chromatische Aberration korrigieren können, um so die Auflösung bei niedrigen bis mittleren Spannungen zu verbessern.

Der prinzipielle Aufbau eines TEM besteht aus einer Vergrößerungsoptik mit einem Kondensor- und Objektivlinsensystem und einer Abbildungsoptik, mit der entweder das Realbild (Bildebene) oder das Beugungsbild (hintere Brennebene) auf einem fluoreszierenden Schirm oder einem Flächendetektor abgebildet wird (Abb. 2.5). Mit dem Kondensorsystem wird die Beleuchtung der Probe kontrolliert. In dieser Arbeit wurden zwei Typen von TEMs verwendet. Das Tecnai F20 ST (FEI) verfügt über zwei Kondensorlinsen, während das modernere Titan 80-300 (FEI) über drei Kondensorlinsen verfügt. Die dritte Kondensorlinse ermöglicht eine bessere Kontrolle über den Elektronenstrahl, um Intensität, illuminierte Fläche und Strahlkonvergenz auf der Probe weitgehend unabhängig zu kontrollieren.

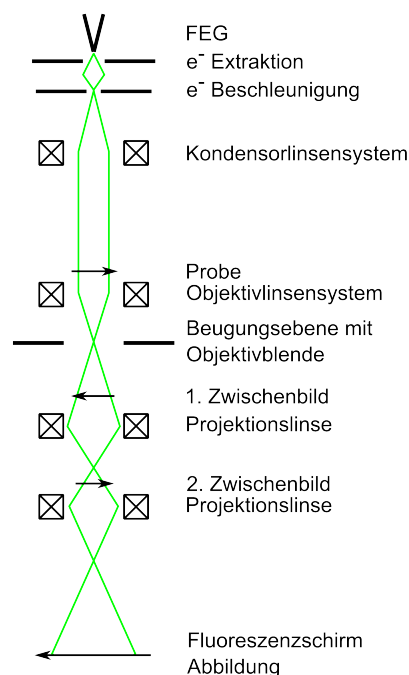


Abb. 2.5.: Schematischer Strahlengang eines TEMs.

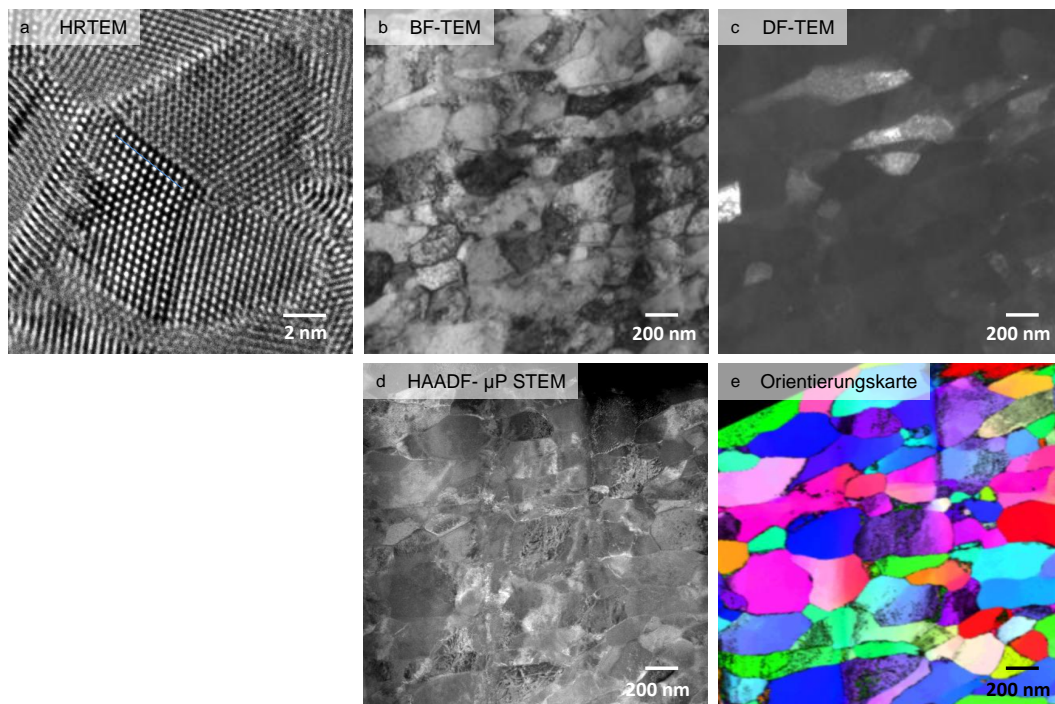


Abb. 2.6.: Vergleich verschiedener TEM Techniken jeweils von der gleichen Stelle eines grobkörnigen Materials (Ausnahme HRTEM). Die Orientierungskarte (ACOM-TEM) ist mit der Zuverlässigkeit der Orientierungsinformation überlagert [Proben: Lilia Kurmaneava, HRTEM-Bild: Christian Kübel].

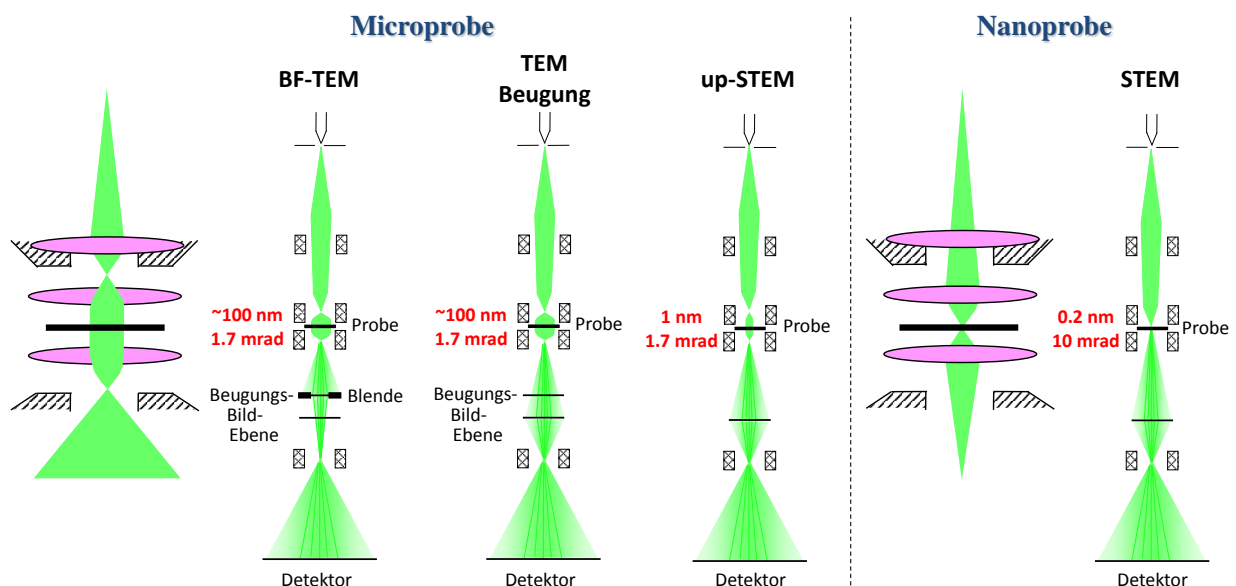


Abb. 2.7.: Gegenüberstellung von Abbildungsmodi des TEM: BF-TEM, Elektronenbeugung (SA-ED), (microprobe) μ p-STEM und (nanoprobe)-STEM. In der TEM-Abbildung ist der Strahlengang bis zur Bildebene der gleiche wie in der Beugung. Anschließend fokussieren jedoch die Abbildungslinsen die Bildebene anstelle der Brennebene auf den Schirm bzw. Detektor. Im Mikroprobe-Modus erzeugt das Objektivlinsentriplet einen parallelen Strahl auf der Probe, im Nanoprobe-Modus einen konvergierenden Strahl. In beiden STEM-Modi wird ein möglichst feiner, punktförmiger Strahl erzeugt, mit dem die Probe abgerastert wird.

Die meisten modernen TEMs verfügen über verschiedene Abbildungsmethoden, die zusammen mit zahlreichen Detektoren eine vielfältige Probencharakterisierung ermöglichen (Abb. 2.6). Abbildung 2.7 gibt schematisch die Strahlform für die Abbildungsmethoden TEM-Realbild und Beugung (SAED), (microprobe) μp -STEM und (nanoprobe)-STEM der TEMs vom Hersteller FEI wieder (in dieser Arbeit kamen lediglich TEMs von FEI zum Einsatz). Bei der TEM-Abbildung wird ein Bildausschnitt der Probe auf einmal mit einem kohärenten, nahezu parallelen Elektronenstrahl erfasst, hingegen wird bei der STEM-Abbildung, wie zuvor im REM, das Bild durch Rastern der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl zusammengesetzt. Im STEM-Modus kann entweder gleich dem TEM-Modus mit einem kohärenten, nahezu parallelen Strahl gearbeitet werden, in diesem Fall als (microprobe) μp -STEM von der Firma FEI bezeichnet, oder mit einem konvergenten Strahl, dann als (nanoprobe)-STEM bezeichnet. Die Konvergenz des TEM-Modus ist gegenüber der des μp -STEM-Modus besser. In beiden STEM-Modi ist ein möglichst feiner Strahl gewünscht, der die Auflösungsgrenze für die Abbildung darstellt.

Im folgenden Teil des Abschnitts 2.4 wird auf einige wenige TEM-Abbildungstechniken eingegangen. Dabei diente das Buch von Willams und Carter als Grundlage [110].

2.4.1 Hellfeld/Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie

Die einfachste Abbildungsmethode im TEM-Modus ist die Hellfeld- (BF-TEM) und Dunkelfeld- (DF-TEM) Methode. Vergleichbar mit der Lichtmikroskopie kann eine Blende nach der Objektivlinse (Objektivblende) eingesetzt werden (Abb. 2.5), um entweder von der Probe gestreute Elektronen auszublenden (BF-TEM) oder gezielt einen Teil der gestreuten Elektronen einzusammeln (DF-TEM) (Abb. 2.8a). Meist wird im DF-TEM, anstelle die Blende zu bewegen, der Primärelektronenstrahl gekippt, um die gestreuten Elektronen zu detektieren (Abb. 2.8a). Die Separierung von ungestreuten und gestreuten Strahlen erzeugt bei amorphen Proben einen Dicken- und Dichte-Kontrast, da die Streuwahrscheinlichkeit proportional zur Dicke ist und die Streuung an Atomen nach Rutherford mit der Ordnungszahl zunimmt (Gleichung 2.8). Somit ist bei amorphen Proben mit BF/DF-TEM ein Material- und Dickenkontrast sichtbar. Schwerere Atome und dicke Proben streuen stärker, erscheinen somit dunkler/heller mit BF-TEM/DF-TEM. Bei kristallinen Proben werden die Elektronen zusätzlich am geordneten Gitter gebeugt. Dieser von der Kristallorientierung abhängige Kontrast überlagert und dominiert häufig gegenüber dem Materialkontrast (Gleichung 2.1). Durch die Blende wird aus der Beugung ein Amplitudenkontrast für die Abbildung erzeugt.

Durch die Objektivblende nimmt die Tiefenschärfe zu. Die Tiefenschärfe bezeichnet die Länge entlang der optischen Achse, in der die Probe verschoben werden kann ohne erkennbare Einbußen im Fokus bzw. Auflösung. Dies kommt bei sphärischen Abbildungsfehler zum Tragen, bei denen die Strahlen mit einem größeren Abstand zur optischen Achse einen anderen Fokuspunkt haben als die achsennahen Strahlen.

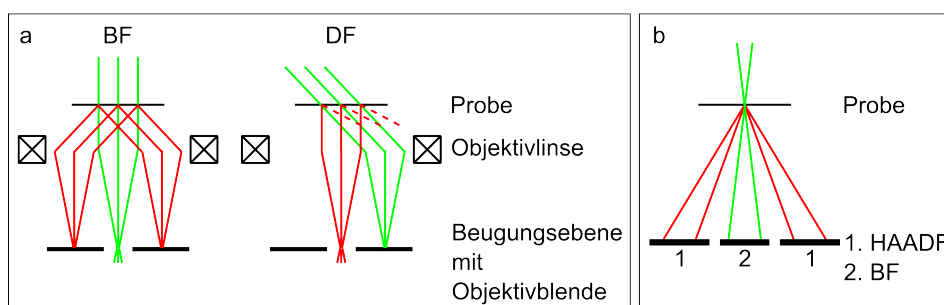


Abb. 2.8.: Schematischer Strahlengang für BF/DF-TEM (a) und die Detektionsmethoden bei STEM (b) [110].

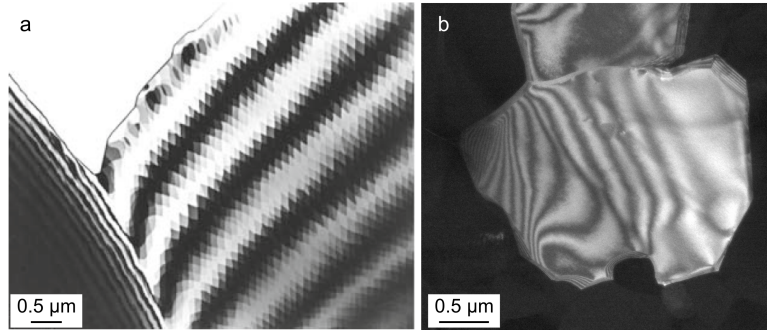


Abb. 2.9.: Darstellung von Dicken- und Biege-Effekten: a) Dicken-Effekt an einer keilförmigen Al_2O_3 Probe [110]. b) Biegekonturen an einer elektropolierten cg Pd Probe (DF-TEM).

In dem Fall wird der Fokuspunkt der achsennahen Strahlen durch die achsenfernen Strahlen verzerrt und es entsteht lediglich ein Bereich der geringsten Zerstreuung, anstelle eines Punktes. Die Blende schneidet achsenferne Strahlen ab und reduziert damit die Zerstreuung. Allerdings limitiert die Blende nach Gleichung 2.5 auch die Auflösung, da der Blendendurchmesser d proportional zum Öffnungswinkel α und antiproportional zur Auflösung r ist.

Zwei Phänomene sind an dieser Stelle zu erwähnen, die zu falschen Interpretationen der Bilder führen können: Dicken- und Biege-Effekte (Abb. 2.9). Bei beiden Effekten treten Schwarz-Weiß-Linien auf. Die mathematische Erklärung führt über die Zweistrahl-näherung zu den Howie-Whelan-Gleichungen:

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\varepsilon_g} \phi_0 e^{-2\pi s z} + \frac{\pi i}{\varepsilon_0} \phi_g \quad (2.9)$$

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\varepsilon_0} \phi_0 + \frac{\pi i}{\varepsilon_g} \phi_g e^{2\pi s z}. \quad (2.10)$$

Dabei ist ϕ_0 der direkte Strahl und ϕ_g der Bragg-gebeugte Strahl. Bei ε_0 handelt es sich um die Auslöschungsdistanz, einer charakteristischen Länge entlang der Vorwärtstreuerichtung bzw. bei ε_g entsprechend entlang des im Winkel gestreuten Strahls mit dem Beugungsvektor g . dz ist eine kurze Entfernung im reziproken Raum. s ist der Anregungsfehler und steht für die Entfernung zur exakten Bragg-Beugungsbedingung im reziproken Raum. Die Lösung der Howie-Whelan-Gleichungen führt über die Bloch-Wellen auf die Intensität des Bragg-gebeugten Elektronenstrahls I_g auf der Unterseite der Probe:

$$I_g = |\phi_g|^2 = \frac{\pi t^2 \sin(\pi t s_{\text{eff}})}{\varepsilon_g (\pi t s_{\text{eff}})^2} = 1 - I_0 \quad (2.11)$$

mit

$$s_{\text{eff}} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\varepsilon_g^2}}, \quad (2.12)$$

dem effektiven Anregungsfehler. t ist die Dicke der Probe bzw. die Distanz, die der Strahl beim Durchlaufen durch die Probe zurücklegt.

Aus Gleichung 2.11 ist ersichtlich, dass die Intensität des Bragg-gebeugten Strahls periodisch mit $\sin(\pi t s_{\text{eff}})$ bzw. der direkte Strahl periodisch mit $I_0 \propto \cos$ ist. Der Dicken-Effekt kann somit mit der Zweistrahlbetrachtung an einer keilförmigen Probe erklärt werden. Der ungebeugte und der gebeugte Strahl überlagern sich entweder konstruktiv oder destruktiv und erzeugen somit Hell-Dunkel-Streifen. Da es sich bei der Überlagerung um Differenzen in der Phasenlaufzeit zweier Strahlen im Material handelt, ist der Dicken-Effekt ein Phasen-Effekt bzw. Phasenkontrast. Ist die Bragg-Bedingung exakt erfüllt,

sprich $s = 0$, ist die Periodizität der Intensität bzw. der Wellengleichung der betrachteten Strahlen, gleichzusetzen mit $t = n\epsilon_g$ und die Größe „Auslöschungsdistanz“ erhält die physikalische Bedeutung einer charakteristischen Probendicke, für die die Periodizität auftritt.

Bei dem Biege-Effekt, der zu Biegekonturen führt, werden zwei nahe beieinanderliegende Strahlen auf Grund des verbogenen Kristallgitters unterschiedlich gebeugt und interferieren, sprich s der Gleichung 2.11 variiert lokal. Dies tritt für alle Beugungsbedingungen im Kristallgitter auf. Die Biegekonturen weisen mit höherer Beugungsordnung einen kleineren Abstand zum Beugungspunkt nullter Ordnung auf und verlieren an Intensität, ähnlich wie bei Beugungspunkten.

2.4.2 Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie

Bei hohen Vergrößerungen können mit der hochaufgelösten TEM (HRTEM) auch die atomaren Strukturen der Probe abgebildet werden, z.B. an Korngrenzen, Materialübergängen und von Gitterfehlern. Jedoch sind schwarze Punkte im Bild nicht zwingend gleichzusetzen mit Atomen bzw. Atomsäulen. Je nach gewähltem Fokus bzw. im Allgemeinen bei unterschiedlichen Kombinationen von Aberrationen invertiert der Kontrast, so dass man bei der Interpretation zur Atomposition auf Simulationen angewiesen ist. Was abgebildet wird, ist nicht das Atom, sondern die Intensität der überlagerten Wellenfunktionen der Elektronen. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden das Abbildungssystem des TEMs betrachtet. Eine Probe, die örtlich über \mathbf{r} ausgedehnt ist, kann durch die Funktion $f(\mathbf{r})$ beschrieben werden, die Informationen zu lokalen Potentialen enthält. Da das TEM die Probe auf 2D projiziert, bezieht sich \mathbf{r} auf

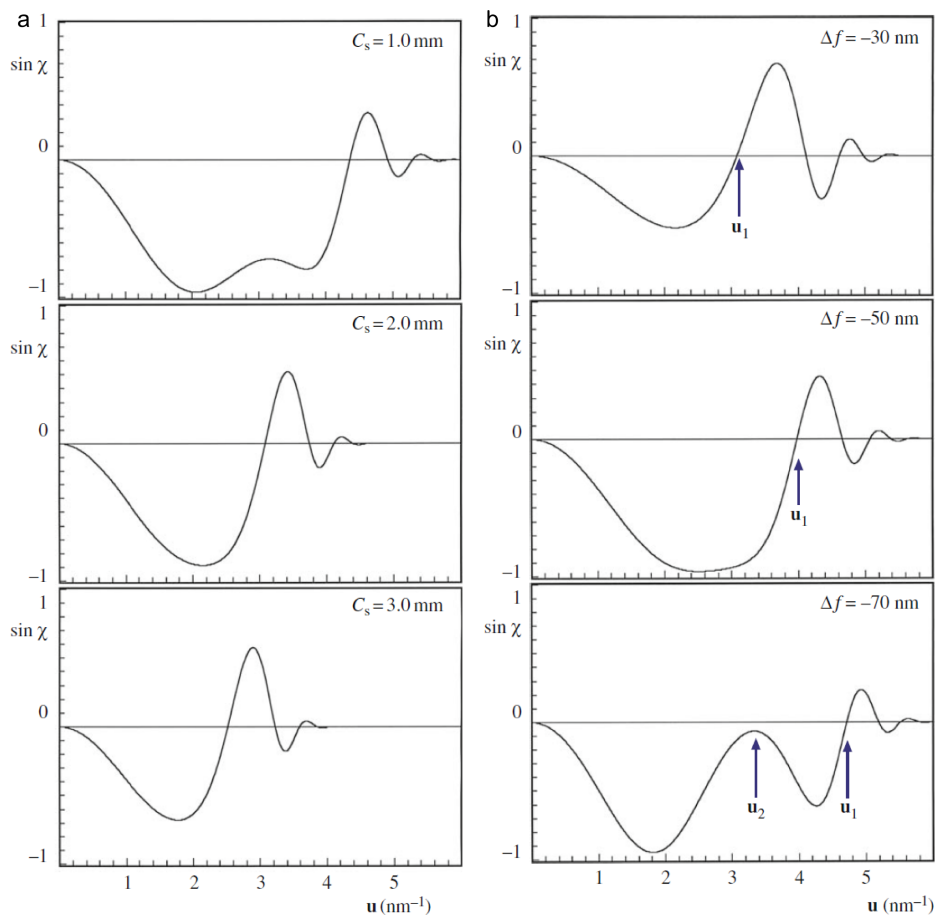


Abb. 2.10.: CTF ($\sin(\varphi(\mathbf{u}))$) überlagert mit einer Dämpfungsfunktion in Abhängigkeit des reziproken Gittervektors \mathbf{u} [110]. Dargestellt ist der Einfluss von sphärischer Aberration C_s bei einem Defokus von -60 nm (a) und dem Defokus Δf bei 1 mm C_s ($E=200$ kV) (b).

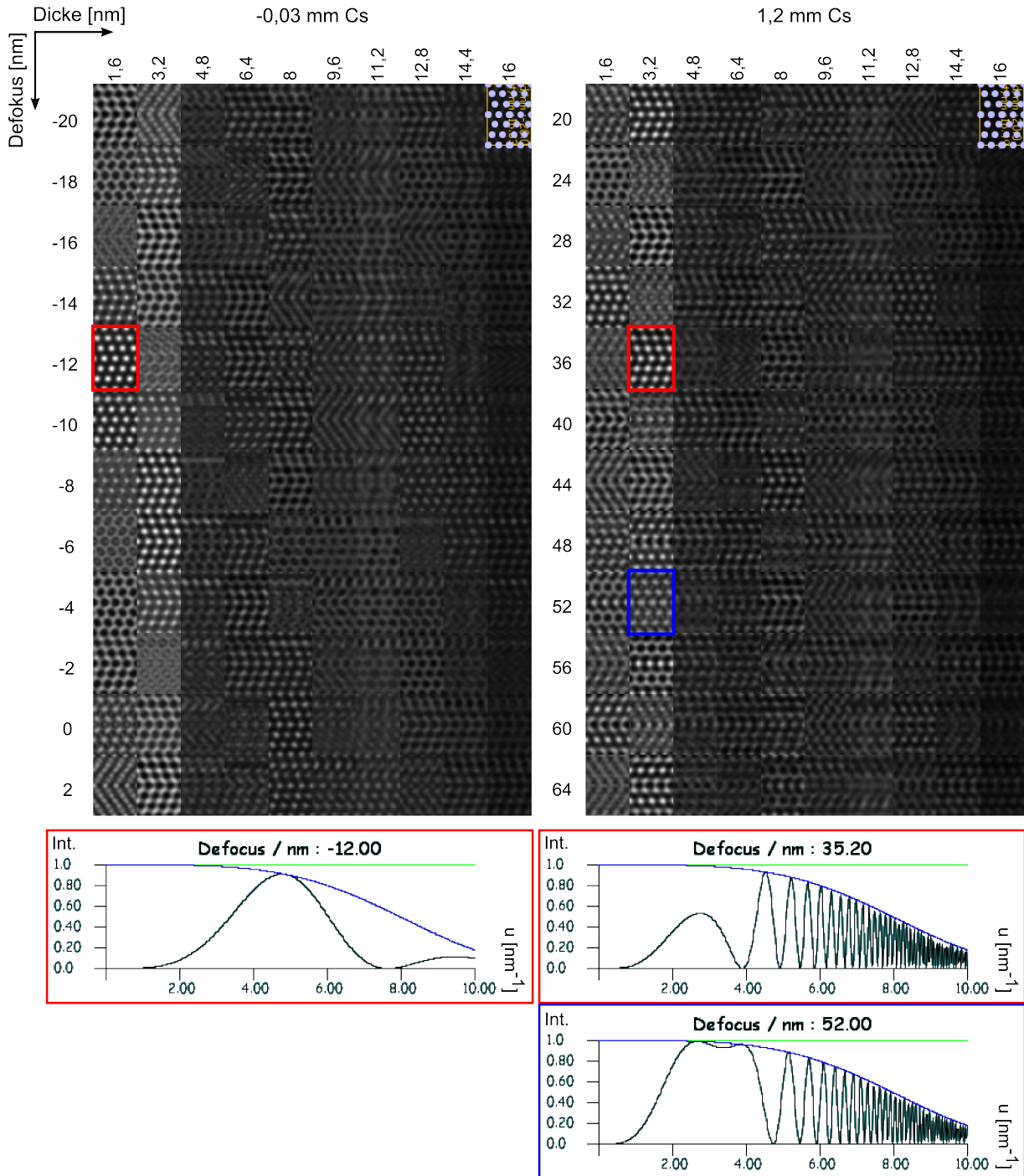


Abb. 2.11.: Mit JEMS-Software simulierte HRTEM Bilder von einem verzwilligten Kristallgitter für zwei Cs Werte und unterschiedliche Defoki sowie Dicken. Die Atomsäulen sind jeweils rechts oben im Bild eingezeichnet. Die CTF in ausgewählten Fällen ist darunter abgebildet. Bei -0,03 mm Cs ist die Zwillingsstruktur mit einem Defokus von ~ -12 nm direkt zu erkennen, bei 1,2 mm Cs mit einem Defokus von ~ 36 nm. Ein Cs von 1,2 mm wird mit einem Defokus von 52 nm über ein breites Frequenzband in der Phasenverschiebung kompensiert, so dass die Kontrastintensitäten über einen großen Bereich ein einheitliches Vorzeichen haben. Dieses Frequenzband deckt allerdings nicht die Gitterparameter ab, so dass in diesem Fall ein Defokus von 36 nm bei 3,2 nm Probendicke die Struktur der Probe am besten wiedergibt (roter Rahmen).

die Ausdehnung der Probe orthogonal zum Elektronenstrahl. Die Funktion $g(\mathbf{r})$ beschreibt dementsprechend die Punkte des Bildes auf einer Abbildungsfläche. Die Verknüpfung zwischen Probe und Bild wird über die Punktspreizfunktion $h(\mathbf{r})$ hergestellt, die die Charakteristik des Abbildungssystems wiedergibt:

$$g(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \otimes h(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Die Funktionen $f(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$ und $h(\mathbf{r})$ können als Linearkombination aus komplexen Wellen zusammengesetzt werden:

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{u}} G(\mathbf{u}) \exp(i2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Dabei sind $G(\mathbf{u})$ und entsprechend $F(\mathbf{u})$ sowie $H(\mathbf{u})$ die Fouriertransformierten der Funktionen im Realraum ($f(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$, $h(\mathbf{r})$) mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{u} . Im reziproken Raum ist die Faltung von $f(\mathbf{r})$ mit $h(\mathbf{r})$ ein Produkt aus beiden Funktionen:

$$G(\mathbf{u}) = H(\mathbf{u})F(\mathbf{u}). \quad (2.15)$$

$H(\mathbf{u})$ beschreibt, wie die Information von Probe zu Bild über das Abbildungssystem des TEMs im reziproken Raum transferiert wird. Sie wird als Kontrasttransferfunktion CTF bezeichnet und beinhaltet das Linsensystem $L(\mathbf{u})$ mit den Abbildungsfehlern $A(\mathbf{u})$ sowie Blenden $B(\mathbf{u})$ oder z.B. Phasenplatten $P(\mathbf{u})$ die im Strahlengang positioniert werden

$$H(\mathbf{u}) = L(\mathbf{u})A(\mathbf{u})B(\mathbf{u})P(\mathbf{u}) \cdots. \quad (2.16)$$

Jeder einzelne Term kann wiederum als komplexe Funktion beschrieben werden

$$L(\mathbf{u}) = \exp(i\varphi(\mathbf{u})). \quad (2.17)$$

Die induzierte Phasenverschiebung $d\varphi$ durch die Probe hängt nicht nur von dem Atompotential $V(\mathbf{r})$ ab, sondern auch von der Dicke dz :

$$d\varphi = 2\pi dz \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} \right). \quad (2.18)$$

Über die Wellenlänge im Material λ' ist die Phasenverschiebung mit dem Atompotential verknüpft

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2m_0e(U + V(\mathbf{r})) + \left(\frac{eU}{c}\right)^2}}. \quad (2.19)$$

In der Näherung als schwaches Phasenobjekt (WPO-Näherung) erzeugt die Probe lediglich eine Phasenänderung des Elektronenstrahls. Das heißt, dass bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe keine Elektronen absorbiert werden und die Amplitude des Elektronenstrahls unverändert bleibt. Weiterhin wird in der WPO-Näherung der Einfluss des Atompotentials $V(\mathbf{r})$ auf die Transferfunktion als sehr klein $V(\mathbf{r}) \ll 1$ angenommen. Dies ist lediglich eine Näherung für sehr dünne Proben. Die Probenfunktion $f(\mathbf{r})$ nimmt dann die Form an:

$$f(\mathbf{r}) = 1 - i\sigma V(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Die Intensitäten I im Bild ergeben sich schließlich über:

$$I = |g(\mathbf{r})|^2 = g(\mathbf{r})g(\mathbf{r})^*. \quad (2.21)$$

Wenn $H(\mathbf{u})$ als komplexe Welle dargestellt wird, trägt bei der WPO-Näherung nur noch der imaginäre Teil, der sin-Term der komplexen Welle zur Intensität des Bildes bei.

Nimmt die CTF den Wert Null an, wird keine Information in die Abbildung transferiert und die Abbildung zeigt keine Intensität (Abb. 2.10). Daher sollte die CTF für eine einfache Bildinterpretation möglichst wenige Nulldurchgänge aufweisen. Negative/positive Werte der CTF führen zu positivem/negativem Phasenkontrast und Atome erscheinen schwarz/weiß bei weißem/schwarzem Hintergrund (Abb. 2.11). Die Punktauflösung eines TEMs ist als erster Nulldurchgang der CTF unter Berücksichtigung des Scherzer Fokus definiert. In der Realität ist der CTF eine Dämpfungsfunktion überlagert, so dass zu großen \mathbf{u} hin keine Information mehr transferiert wird. Das Informationslimit ist so definiert, dass der Dämpfungsterm auf $\frac{1}{e}$ abfällt, ein \mathbf{u} Limit bei dem die CTF gegen Null geht und nur noch Rauschen ins Bild transferiert wird.

Nicht nur die Probe trägt zu der Phasenverschiebung bei, sondern alle Terme von $H(\mathbf{u})$. Die Terme umfassen den Defokus Δf , die sphärische Aberration C_s , den Astigmatismus C_a und Aberrationen höherer Ordnung. Unter Vernachlässigung von Astigmatismus und Aberrationen höherer Ordnung ergibt sich für die Phasenverschiebung von Defokus und sphärischer Aberration:

$$d\varphi = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 + \pi \Delta f u^2. \quad (2.22)$$

Bei kleinen reziproken Gittervektoren \mathbf{u} ist der Defokus Δf in der CTF dominierend.

Bei einem von Null verschiedenen Defokus tritt Fresnelkontrast auf. Dabei handelt es sich um den abrupten Phasenunterschied zwischen Probe und Vakuum. Dies findet Anwendung, um den Kantenkontrast zu erhöhen, oder Poren in den Proben abzubilden.

Scherzer fand heraus, dass der weitgehend homogene Transferbereich der CTF optimiert werden kann, indem die Phasenverschiebungen durch die sphärische Aberration mit einem negativen Defokus $\Delta f_{\text{Scherzer}}$ kompensiert wird (Abb. 2.11, 2.10):

$$\Delta f_{\text{Scherzer}} = -1,2 \sqrt{C_s \lambda}. \quad (2.23)$$

Die sphärische Aberration und Aberrationen höherer Ordnung werden in moderneren TEMs z.B. über zwei gegensätzlich angebrachte Hexapol-Magnetspulen, entweder auf der Probenseite (englisch: probe corrected) für STEM, der Bildseite (englisch: image corrected) für TEM oder beidseitig (englisch: double corrected) korrigiert. Die Korrektur von chromatischer Aberration wird mittlerweile von Korrekturherstellern auch angeboten. Chromatische Aberration entstehen auf Grund der Energiebreite der Elektronenquelle, vor allem jedoch durch die Energieverteilung der Elektronen nach der Wechselwirkung mit der Probe, die Elektronen in der Elektronenoptik in unterschiedlichen Winkeln abgelenkt.

Die Herausforderung, neben der Optimierung der Elektronenoptik, ist die Ausrichtung von kristallinen Proben in die Zonenachse, so dass in der 2D-Projektion des TEMs die Atome in Atomsäulen übereinander zum Liegen kommen. Dies wird bei Kristallen mit Korngrößen kleiner als 100 nm zur besonderen Herausforderung. Zusätzlich spielt die Probenvorbereitung eine größere Rolle als bei BF/DF-TEM, weil dünne Proben < 10 nm für atomare Auflösung notwendig sind und Amorphisierung der Oberflächen die Bildqualität signifikant beeinflusst. Bei dicken Proben kann Mehrfachstreuung stattfinden und die WPO-Näherung ist nicht mehr annähernd erfüllt. Eine präzisere Beschreibung der Abbildung unter Berücksichtigung nicht-linearer Effekte durch die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls innerhalb der Probe führt zum Verständnis der „negative spherical aberration imaging (NCISI)“-Technik, die in der HR-TEM mit Korrektoren meist Anwendung findet. Es wird an dieser Stelle auf die Literatur [110, 164] verwiesen. Schematisch wird der Effekt von dicken Proben in Abb. 2.12 dargestellt. Beim Durchgang der Elektronen durch die Atomsäulen agieren diese als elektrostatische Linsen und fokussieren die Elektronen. Nach dem Knotenpunkt divergieren die Elektronen wieder, so dass sich je nach Probendicke ein unterschiedliches Bild ergibt, wie es auch in Abb. 2.11 zu sehen ist.

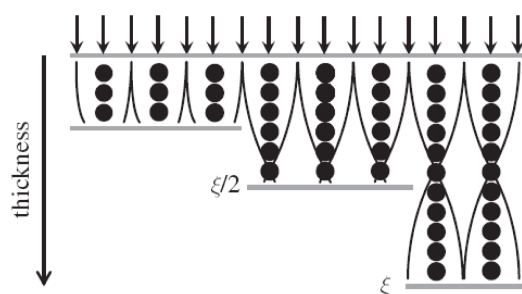


Abb. 2.12.: Schematische Darstellung der Elektronenkanalisierung an den Atomsäulen der Probe für drei Dicken [164]. An der Probenoberseite ist die Elektronendichte gleichmäßig. Die Atompotentiale agieren als elektrostatische Linsen und fokussieren die Elektronen zu Knotenbahnen mit dem Maximum der Elektronendichte bei $\xi/2$. Bei der Probendicke ξ ist die Elektronendichte wieder gleichmäßig verteilt und der Kontrast minimal. Jede Atomsäule wird dabei separat betrachtet.

2.4.3 Raster-Transmissionselektronenmikroskopie

BF-TEM und BF-STEM sind nach dem Prinzip der Reziprozität des Strahlengangs weitgehend equivalent und haben vergleichbare Kontraste (Abb. 2.6). Während bei BF/DF-TEM auf dem Detektor das Realbild abgebildet wird, ist im STEM Modus das reziproke Bild zu beobachten und das Bild wird durch Abrastern der Probe zusammengesetzt. Ähnlich der BF/DF-TEM Abbildungsmethode kann mit STEM der Primärstrahl oder der gestreute Strahl zur Abbildung herangezogen werden (Abb. 2.8b). Bei BF-STEM können wie bei BF-TEM Dicken- und Biegekonturen auftreten. Ähnlich verhält es sich auch mit DF-STEM im Vergleich mit DF-TEM. Je nach Detektionswinkel tragen die Rutherford-Streuung (Gleichung 2.8) und die unelastischen Streuprozesse oder die Bragg-Beugung (Gleichung 2.1) zur Bildentstehung bei. Um die elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen zu detektieren, wird ein Weitwinkel-Ringdetektor (HAADF-Detektor) verwendet. Bei kleinen Detektionswinkeln wird der Materialkontrast (Z-Kontrast) mit der Bragg-Beugung überlagert. Strahlkanalisierung an dicken Proben kann auch zu einem teilweisen Verlust des Materialkontrasts bei großen Detektionswinkeln führen. Über die Wahl der Kameralänge kann die gewünschte Information abgegriffen werden (Abschnitt 2.4.5). Eine Hellfeld-STEM ähnliche Abbildung ist daher mit HAADF durch die Verwendung einer langen Kameralänge möglich. HAADF-STEM ist die einzige Möglichkeit, im TEM den Einfluss vom z-Kontrast nahezu auszuschließen, um hauptsächlich den Kontrast durch Beugung abzubilden. In Kombination mit EDX kann darüber hinaus die lokale chemische Zusammensetzung als Elementkarte dargestellt werden.

2.4.4 Elektron-Energieverlust-Spektroskopie

Die Elektron-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) ermöglicht die Analyse der Energieverteilung der Elektronen, die durch die Wechselwirkung der eintreffenden Primärelektronen mit der Probe entsteht. Diese detektierten Energieverlustspektren geben Auskunft über die chemische Zusammensetzung und den Elektronenzustand der Probe.

Das EELS-Spektrum besteht aus einem rein elastisch gestreuten Elektronenstrahl, dem Anteil der Elektronen, der keine Energie verloren hat, einem Plasmonen-Peak und Ionisations-Kanten, die für die Elemente charakteristisch sind. Die Peaks und Kanten liegen auf einem exponentiell abfallenden Hintergrund (Abb. 2.13). Ionisationsprozesse können Röntgenquant- und Auger-Elektronentstehung sowie das Herausschlagen von Elektronen aus der Elektronenhülle sein (Abb. 2.4a,b). Dem Bereich der geringen Energieverluste bis ~ 50 eV wird der elastisch gestreute Elektronenstrahl und die Plasmonen-Peaks zugeordnet. Dieser Bereich enthält Informationen von schwach gebundenen Elektronen aus dem Leitungs-

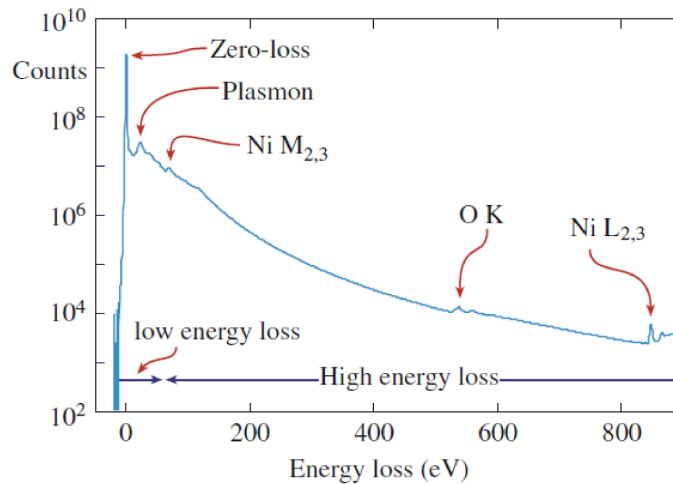


Abb. 2.13.: Ein EELS-Spektrum mit dem Null-Strahl, dem Plasmonen-Peak und den Ionisationskanten der Elemente, überlagert mit einem exponentiell abfallenden Hintergrund [110].

und Valenzband. Der Rest wird als Bereich der hohen Energieverluste bezeichnet, der Informationen von kernnahen Elektronen beinhaltet.

Zur Aufnahme des Energiespektrums werden die Elektronen mit einem Magnetfeld, einem magnetischen Prisma abgelenkt. Da der Radius der Ablenkung von der Elektronenenergie abhängt, findet radial eine Energieseparierung statt. Die Energieverteilung wird von einem Detektor auf einmal erfasst und als Spektrum ausgegeben. Das magnetische Prisma in Kombination mit einem anschließenden Energieschlitz bietet die Möglichkeit selektiv Elektronen mit verschiedenen Energien zur Abbildung auszuwählen. Dieser Abbildungsmodus wird energiegefilterte TEM (EFTEM) genannt. Wie mit der STEM-EDX ermöglicht die STEM-EELS das Energiespektrum einer Probenstelle zu erfassen und das Bild durch Abrastern der Probe zusammensetzen (EDX-Referenz: Abschnitt 2.2, Abb 2.4).

Im Gegensatz zu EDX eignet sich EELS auch für leichte Elemente. Mit EDX können leichte Elemente nur eingeschränkt quantifiziert werden, da der Entstehungsprozess von Auger-Elektronen dem Prozess der Röntgenquantentstehung entgegensteht (siehe Abb 2.4). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenquant entsteht, nimmt zu kleineren Ordnungszahlen hin ab. Darüber hinaus hat EELS die bessere Energie-Auflösung und die bessere Detektionsausbeute. Für die beste Röntgenausbeute müsste der EDX-Detektor möglichst nahe an der Probe sein, was aus Platzgründen im Mikroskop nicht einfach umzusetzen ist. Daher gibt es einen beschränkten Detektionswinkel, in dem Röntgenquanten detektiert werden können. Im Gegensatz dazu, detektiert EELS den ungebeugten Elektronenstrahl. Der Detektor sitzt dementsprechend unterhalb der Probe in der Vorwärtsstreuung.

Aus dem EELS-Spektrum kann unter anderem die Dicke der Probe t berechnet werden [165]. Dazu wird im einfachsten Ansatz die Fläche unter dem Null-Verlust-Peak I_0 ins Verhältnis mit der gesamten Intensität I_t des Bereichs geringer Energieverluste bis ~ 50 eV mit I_0 und dem Plasmonen-Peak gesetzt:

$$\frac{t_m}{\lambda} = \ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right). \quad (2.24)$$

Dabei ist in diesem Fall λ die mittlere freie Weglänge (MFP) für unelastische Streuung und t_m die Dicke der Probe in Anteilen der MFP. Um also auf die absolute Dicke der Probe zu kommen, muss die MFP bekannt sein. Diese hängt von der Elementverbindung, der Beschleunigungsspannung der Elektronen und der Kristallorientierung ab. Zwei Näherungen werden üblicherweise verwendet, die von Malis *et al.* und die von Iakoubovskii *et al.* Die Näherungen von Malis *et al.* berücksichtigt nur die Ordnungszahl, nicht aber die Kristallstruktur und deren Dichte [166]. Hingegen liegt der Berechnung der Näherung

von Iakoubovskii *et al.* die Dichte der Probe zu Grunde [167]. Nach den Ausführungen von Egerton, hat die Näherung von Iakoubovskii *et al.* den Vorteil, dass sie auch bei großen Erfassungswinkeln des Elektronenstrahls gültig ist und für die meisten Materialien gegenüber der Näherung von Malis *et al.* die bessere Näherung ist.

2.4.5 TEM-Methoden zur Darstellung von Versetzungen

Die Rolle von Versetzungen nimmt zwar zu kleineren Korngrößen ab, jedoch ist kein Grenzwert zu sehen, bei dem die Deformation nur über Korngrenzen getragen wird. Somit ist die Abbildung von Versetzungen ein wichtiges Werkzeug, um die Deformationsmechanismen verstehen zu können. Prinzipiell können Versetzungen mit HRTEM direkt abgebildet werden (Abb. 1.6c). Dazu müssen die Kristalle in ihre Zonenachse relativ zum Elektronenstrahl gebracht werden und die Versetzung parallel zum Strahl sowie weitgehend plan sein. Dementsprechend können gekrümmte Versetzungen, die ihre Orientierung mit der Länge ändern, nur teilweise abgebildet werden. Eine Statistik ist nur mit viel Zeitaufwand möglich, da die Abbildung auf einen kleinen Bereich beschränkt ist. Andere Techniken eignen sich daher besser um einen Überblick zu erhalten. Es ist zu erwarten, dass Verbesserungen der Detektionsmethoden in Kombination mit schnelleren und kontrastreicherer, hoch aufgelösten Kameras zukünftig eine zuverlässigere und ausgedehntere Analyse der Versetzungen in nc Metallen ermöglichen.

Die „schwacher Strahl“-Methode (WB) ist eine spezielle DF-TEM Methode (Abb. 1.6a,b). Anstelle mit der Objektivblende die Beugungsreflexe vom Kristall zur Abbildung auszuwählen, wird bei der WB-Methode die Objektivblende auf die Beugungsreflexe der Versetzungen plazierte. Weitere Methoden zur Darstellung von Versetzungen sind die High Angle Hollow Cone Dark Field (HAADF-TEM)-Methode [104], die „Low Angle Annular Dark Field“ (LAADF)-Methode [168, 169], sowie die „Convergent Beam Imaging“ (CBIM) bzw. „Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction“ (LACBED)-Methode [170–172].

Unabhängig der Technik lassen sich Versetzungen nur abhängig von der Kristallorientierung abbilden. Dementsprechend muss zur Untersuchung von Defekten in nc-Materialien jedes einzelne Korn im Strahlengang ausgerichtet werden. Dies ist, um eine statistisch signifikante Aussagen zu erhalten, zeitlich sehr aufwändig und bei Korngrößen von wenigen zehntel-Nanometern eine Herausforderung. Zu einer umso größeren Herausforderung gestaltet es sich bei *in-situ* Deformationsversuchen, unter anderem weil die auf dem Markt verfügbaren Zugprobenhalter nur um eine Achse rotiert werden können.

2.4.6 Orientierungskartierung

Zusätzlich zum chemischen oder Z-Kontrast besteht wachsendes Interesse, die Orientierung von Kristallen abzubilden. Orientierungskartierung (OM), die Erstellung von Orientierungskarten, ist bereits von der Lichtmikroskopie geätzter Proben, XRD und Neutronenbeugung bekannt und wurde auf der Grundlage von Elektronenbeugung etabliert. Typischerweise detektiert die XRD- und Neutronenbeugung die durchschnittliche, makroskopische Verteilung der Kornorientierungen in Polykristallen. Im Gegensatz dazu ist es mit der Elektronenbeugung möglich, lokal die Textur in mikroskopischen Proben zu bestimmen und darüber hinaus die Kristallorientierung von einzelnen Körnern und Kristalliten darzustellen. Die neusten Entwicklungen von OM gehen in die Richtung der Darstellung von Orientierungskarten in 3D, entweder mit XRD [173, 174], Beugung der Rückstreuungselektronen (EBSD) [175] oder sogar in TEM [118]. Der folgende Abschnitt gibt eine kurze Einführung in die verschiedenen Techniken, die zu Orientierungskarten mit Hilfe von Elektronenbeugung führen. Da die Elektronenbeugung auch im REM detektiert werden kann, wird im Folgenden auch auf die REM-Orientierungskartierung eingegangen.

REM-Orientierungskartierung

EBSD, auch bekannt unter Rückstreu-Kikuchi-Beugung (BKD), wird verwendet zur Erstellung von Orientierungskarten, Defektanalyse, Phasenidentifizierung, Korngrenzen- und Morphologiestudie und zur

Messung von Mikro-Spannungen. Obwohl die ersten Kikuchi-Muster mit TEM beobachtet wurden, hat sich die Verwendung von Kikuchi-Mustern zur Darstellung von Orientierungskarten lediglich im REM durchgesetzt (Abb. 2.14a) [177–179]. Die Reflektionstechnik (REM) hatte den Vorteil, dass die aufwändige Probenvorbereitung, die für TEM notwendig ist, geringer ausfällt [180]. Heutzutage erreichen „state of the art“-EBSD Systeme, ausgestattet mit einer FEG, Auflösungen bis zu 20 nm [111,181].

TEM-Orientierungskartierung

Obwohl die Orientierung von einzelnen Körnern durch Ausrichtung in die Zonenachse mit HRTEM bestimmt werden kann, ist dies für die meisten Materialien zu aufwändig, um ganze Orientierungskarten zu erstellen. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Bestimmung der Orientierung aus der Beugung. Dies wird in der automatischen Erstellung von Kristallorientierungskarten (ACOM-TEM) ausgenutzt, entweder über Kikuchi Linien oder Punktbeugungsmuster (SD) (Abb. 2.14b). Beide Methoden liefern EBSD-vergleichbare Datensätze [113]. Der Unterschied von TEM zu REM ist, dass TEM die bessere räumliche Auflösung besitzt, während REM Orientierungskarten von Bulk-Oberflächen erstellen kann. Einen ausführlichen Vergleich von REM und TEM hat Schwarzer [182] und etwas aktueller Zaefferer [111] aufgestellt. Auf Grund der besseren räumliche Auflösung bietet sich ACOM-TEM für nc Materialien an.

Der Vorteil der Kikuchi-Methode gegenüber allen anderen ACOM-TEM Methoden ist die beste Winkelgenauigkeit der Kristallorientierungsbestimmung von $0,1^\circ$. Außerdem können dicke Proben verwendet werden, die durch mehr Streueignisse zu intensiveren Kikuchi-Mustern und damit zur zuverlässigeren Bestimmung der Kristallorientierung führen. Der Nachteil ist, dass dünne Proben keine Kikuchi-Muster liefern und die große Empfindlichkeit gegenüber Gitterdefekten, da diese die Kikuchi-Muster verzerren [111, 182, 183]. Die Verwendung von dicken Proben und die Empfindlichkeit gegenüber Defekten macht diese Methode für die Untersuchung von nc Materialien unbrauchbar. Bei dicken Proben liegen viele Kristallite übereinander und nc Materialien haben viele Defekte (z.B. Korngrenzen). Beides reduziert somit die Qualität der Kikuchi-Muster.

Das Prinzip der SD-Techniken ist, dass ein nahezu paralleler Primärelektronenstrahl am Atomgitter kohärent gestreut wird und das für die Kristallorientierung charakteristische SD-Muster entsteht. Um die Kristallorientierung zu bestimmen, ziehen die ACOM-TEM Techniken entweder das SD-Muster direkt heran oder indirekt, indem sie DF-TEM-Bilder auswerten. Letztere Technik ist als konisches Dunkelfeld-Rastern (CDFS) bekannt. Allerdings beschränkt die Größe der Objektiveblende die Winkelgenauigkeit der CDFS-Technik. Die direkte Technik schneidet im Vergleich besser ab.

Es gibt zwei Varianten von Nanostrahl-Elektronenbeugung (NBED). In beiden Fällen rastert ein nahezu paralleler und bis zu 1 nm kleiner Strahl die Probenoberfläche ab, während SD-Muster aufge-

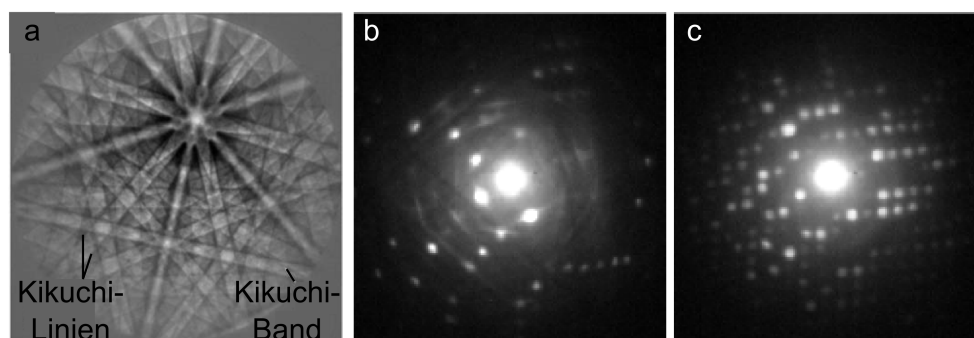


Abb. 2.14.: a) Kikuchi-Muster [111]. b) Punktbeugungsmuster [176]. b) Punktbeugungsmuster mit $0,25^\circ$ Präzession [176].

nommen werden. Der Strahl kann sich dabei entweder senkrecht oder in einer kegelförmigen Rotation um den Kippwinkel ρ bewegen. Das Letztere wird als Präzession-Elektronenbeugung (PED) bezeichnet und hat den Vorteil, dass dynamische Beugungseffekte, die zu kristallographisch verbotenen Reflexen führen, reduziert werden. Außerdem können mehr Reflexe bei höheren Winkeln beobachtet werden. Das Resultat ist ein quasi-kinematisches Beugungsmuster, das die Bestimmung von Raum- und Punktgruppen unter Berücksichtigung der ersten Ordnung-Lauezone des untersuchenden Materials zulässt (Abb. 2.14c) [184]. NBED hat die beste räumliche Auflösung von allen Beugungsmethoden. Jedoch ist die Winkelauflösung der Kikuchi-Beugung immer noch besser, da die Kikuchi-Linien sensitiver auf Probenrotation sind als SD-Muster.

NBED und PED können im TEM- sowie im STEM-Modus betrieben werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der STEM-Modus verwendet, da dieser die Möglichkeit bietet μ p-STEM Referenzbilder über mehrere Mikrometer aufzunehmen und anschließend einen Ausschnitt davon mit NBED oder PED abzurastern, ohne den Abbildungsmodus zu wechseln. Ohne ein Umschalten zwischen Real- und Beugungsbild, wie es im TEM-Modus erforderlich ist, kann gezielt ein Bereich zur Orientierungskartierung festgelegt werden. Besonders bei *in-situ* TEM-Zugexperimenten ist dies von Vorteil.

Datenauswertung der SD-Muster

Die Kristallorientierung jedes Pixels, aus denen die Orientierungskarte besteht, wird aus den dazugehörigen NBED-Mustern auf zwei Arten bestimmt. Die direkte Methode ist das Messen von Winkel und Abstand eines jeden Beugungspunktes zum Primärstrahl (Abb. 2.15) [116].

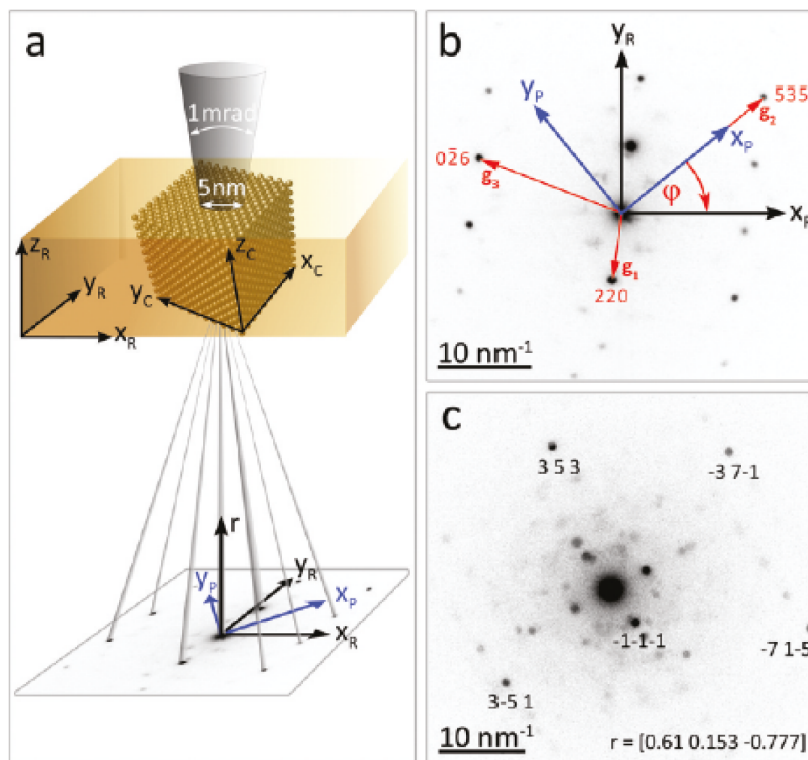


Abb. 2.15.: Prinzip der NBED-Auswertung: a) Schematische Darstellung der NBED-Auswertung, um die Kristallorientierung von Körnern zu bestimmen. Der nahezu parallele Strahl trifft auf die Probe, dessen Koordinatensystem in Bezug auf das Koordinatensystem des Beobachters gedreht ist, und wird gebeugt. b) Beugungspunkte werden vermessen und indiziert. c) Beispiel eines indizierten NBED-Musters eines zufällig orientierten Kristalls [116].

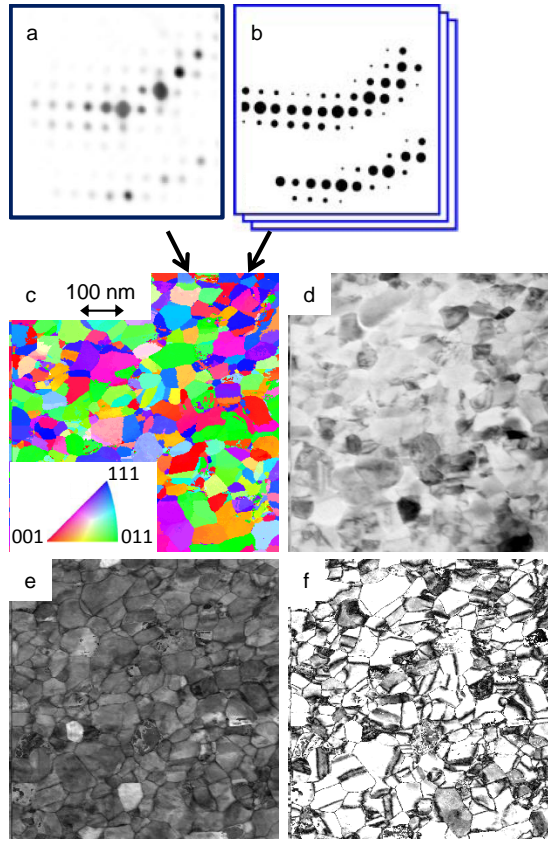


Abb. 2.16.: Gemessenes Punktbeugungsmuster (a) und simuliertes Punktbeugungsmuster (b) [117], die über die Beugungsmuster-Abgleichmethode zur Orientierungskarte (c) führen. Weitere Karten, die von ASTAR ausgegeben werden, sind virtuelle Hellfeld-Karte, die aus den Intensitäten des Primärstrahls für jedes Pixel zusammengesetzt ist, (d), Kreuzkorrelationsindex-Karte (Gleichung 2.25) (e) und Zuverlässigkeits-Karte (Gleichung 2.26).

Rauch *et al.* entwickelten eine andere Methode. Bei ihrer Vorlagen-Abgleichmethode wird im ersten Schritt eine Datenbank mit simulierten Beugungsmuster-Vorlagen für alle möglichen Kristallorientierungen und die im Material enthaltenen Phasen unter Berücksichtigung von Kristallsymmetrien erstellt. Danach werden die experimentellen SD-Muster $P(x, y)$ mit den simulierten Beugungsmustern $T_i(x, y)$ per Kreuzkorrelation für alle Orientierungen i abgeglichen (Abb. 2.16a-b):

$$Q_i = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j, y_j)}}. \quad (2.25)$$

Der größte Kreuzkorrelationsindex Q_i bestimmt die Orientierung des jeweiligen Pixels in der Orientierungskarte (Abb. 2.16c). Dabei werden die x-y-Koordinaten sowie die Intensitäten der Beugungspunkte berücksichtigt. Diese Herangehensweise macht die Auswertung schneller und liefert auf Grund der Berücksichtigung der Intensitäten eine bessere Winkelauflösung als die direkte Methode [117, 124].

Neben der Orientierungskarte können aus der Vorlagen-Abgleichmethode weitere Informationen in Karten dargestellt werden (Abb. 2.16d-f). Die virtuelle Hellfeld-Karte setzt sich aus den Intensitäten des Primärstrahls zusammen (Abb. 2.16d). Die Kreuzkorrelationsindex-Karte besteht aus den Kreuzkorrelationsindizes Q_i (Abb. 2.16e). In der Zuverlässigkeits-Karte werden die Zuverlässigkeiten R_i eines jeden Pixels der Orientierungskarte dargestellt (Abb. 2.16f). Sie beschreiben das Verhältnis von dem größten Kreuzkorrelationsindex Q_{i1} und dem zweitbesten Q_{i2} [117, 124]:

$$R_i = 100(1 - Q_{i2}/Q_{i1}). \quad (2.26)$$

Damit wird ausgedrückt, wie deutlich der Unterschied zwischen den zwei besten kreuzkorrelierten Orientierungen und somit wie zuverlässig die Kreuzkorrelation ist.

Ein Vergleich von HRTEM, DF-TEM, BF-TEM und STEM mit ACOM-TEM an einem ausgewählten Beispiel in Abb. 2.6 zeigt den Vorteil von ACOM-TEM für die Erkennung von Korngrenzen und Kristallorientierung.

Auswertung der Orientierungskarten

Fortschrittliche Software ermöglicht die Kornerkennung und Darstellung verschiedenster Informationen wie Korngröße und -form, Korngrenzcharakter, Orientierungsverteilung (Orientierungsdichte Funktion (ODF)), interne Kristallspannungen, Schmid-Faktoren oder geometrisch notwendige Versetzungen (GND) [185, 186]. Die Software ist von verschiedenen EBSD-Geräteherstellern erhältlich wie z.B. TEAMTM (EDAX), ESPRIT (Bruker), HKL Channel 5 (Oxford Instruments), QuasOr (Thermo Scientific), CrossCourt (BLG). Daneben gibt es open source Projekte wie Mtex [187] and „EBSD-image“ [188]. In dieser Arbeit wurden die Daten hauptsächlich mit Mtex ausgewertet, da der Zugang zur Programmierung besonders bei der Auswertung von *in-situ* Daten von Vorteil war. Eine genauere Beschreibung der Auswerteschritte vom Beugungsmuster bis hin zur quantitativen Auswertung ist in Abschnitt 3.2 dargelegt.

2.4.7 *In-situ* TEM-Methoden: Heizen und mechanische Deformation

In dieser Arbeit kamen zwei Arten von *in-situ* TEM-Untersuchungen zum Einsatz. Zum einen wurden *in-situ* Proben geheizt und zum anderen mechanisch verformt. Das Heizen fand hauptsächlich Anwendung, um die Korngröße von nc Proben durch thermisch induziertes Kornwachstum einzustellen und somit vergleichbare Anfangsbedingungen bezüglich der Korngröße für verschiedene Legierungssysteme zu erzeugen bzw. die Korngröße in einen für die hier hauptsächlich verwendete ACOM-TEM Methode

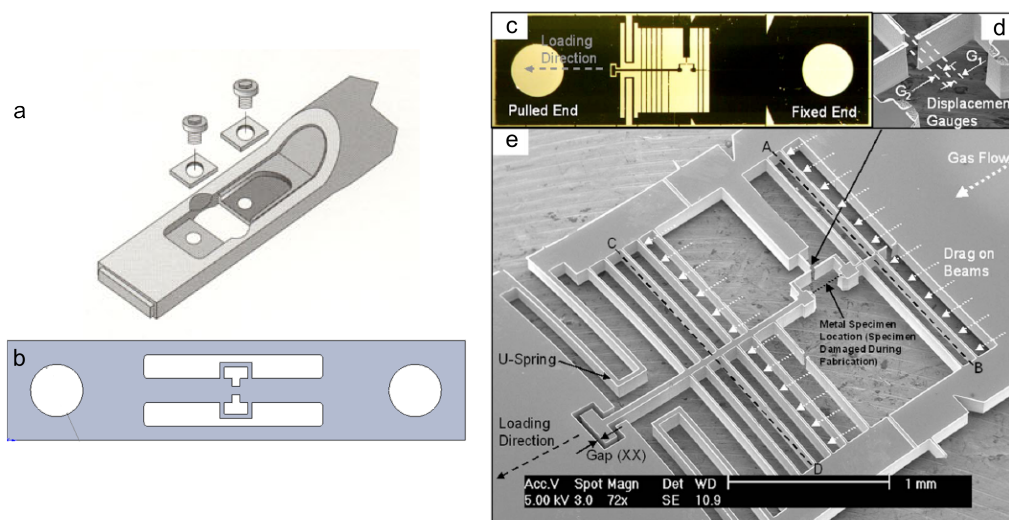


Abb. 2.17.: a) Spitze des Gatan-TEM-Zughalters für die Aufnahme von Probenplatten, auf denen die TEM-Proben fixiert werden: b) CuBe-Probenplatte die Kriechdehnung und Probendeformation durch Transport und Einbau, wie es mit einfacheren Designs häufig zu beobachten ist, reduziert [Andreas Sedlmayr und Daniel Gianola]. c) Si-Probenplatte zur Aufnahme einer Spannungs-Dehnungskurve [189]. d) Zugzone der Si-Probenplatte. e) Federsystem der Si-Probenplatte.

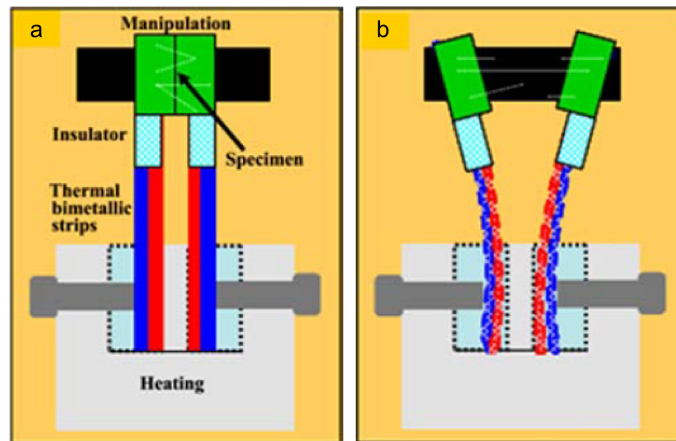


Abb. 2.18.: a) Schematische Zeichnung der *in-situ* TEM-Zugvorrichtung mit zwei entgegengesetzt angebrachten Bimetallen. b) Die Bimetalle werden durch Wärmeezufuhr verbogen und übertragen damit Zugspannung auf die zwischen den Bimetallen sitzende Probe [193].

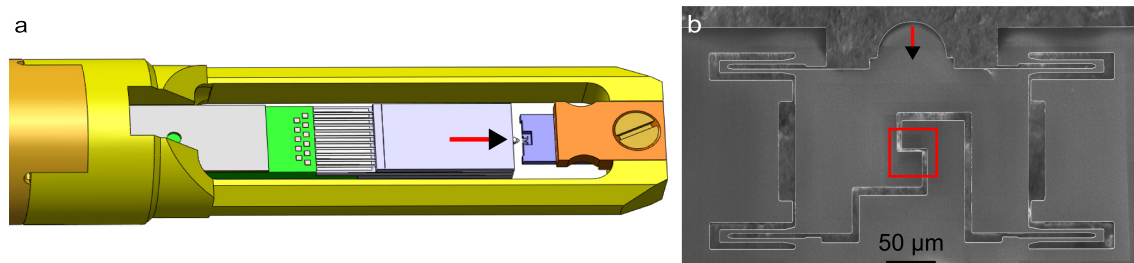


Abb. 2.19.: a) Schema der TEM-Halterspitze des Picoindenter (Hysitron), der *in-situ* Eindrucktests ermöglicht. Der Pfeil zeigt die Eindruckrichtung an. b) Der PTP-Chip (Hysitron) (lila in (a)) wandelt ein „Drücken“ in ein „Ziehen“ um. In den jeweiligen Ecken sind die Federn gezeigt, über die die Umwandlung erfolgt. Der Pfeil zeigt die Eindruckrichtung und das rote Quadrat die Probenposition an.

zuverlässig detektierbaren Bereich zu bringen. Einen Überblick über TEM-Halter und *in-situ* Untersuchungsmethoden geben die Referenzen [190–193].

Der verwendete Heizhalter von Gatan nimmt 3 mm Standard-TEM-Proben-netze auf und führt die Wärme über die Probenaufnahme dem gesamten Proben-netz zu. Andere Heizhalter basieren auf einem MEMS-Chip-Design, die eine Temperaturzufuhr lokalisiert, nahe der wenige Mikrometer großen TEM-Probe ermöglichen. Damit kann die Temperatur auf der Probe mit größerer Genauigkeit eingestellt werden, als es bei dem Gatan-Halter möglich ist. Darüber hinaus können mit dem MEMS-Chip höhere Temperaturen eingestellt werden, da der heiße Bereich weiter vom Polschuh des Mikroskops entfernt ist als beim Gatan-Halter. Hohe Temperaturen fügen dem Polschuh Schaden zu. Nachteilig bei dem MEMS-Chip-Design ist, dass die Chips teuer und nur sehr eingeschränkt wiederverwendbar sind sowie meist eine aufwendiger Probenpräparation mit der FIB notwendig ist.

Für einen uniaxialen Zugversuch finden zahlreiche Experiment-Designs Anwendung [136,189,193–198]. Eine Art und Weise die Zugdehnung in die TEM-Probe einzubringen, ist die Verwendung von Proben-platten, die in eine mechanische Zugvorrichtung eingespannt werden (Abb. 2.17). Auf den Proben-platten wird die eigentliche TEM-Probe befestigt. Die Probenplatten können individuell auf Problemstel-lungen der Untersuchung angepasst werden. Spezielle Probenplatten, wie in Abb. 2.17b dargestellt, reduzieren die Kriechdehnung der Probenaufnahme während des Zuges und die mechanische Ver-

formung durch Probenpräparation und -transport. Andere Si-basierte Plattendesigns ermöglichen eine Spannungs-Dehnungskurve der Probe aufzunehmen [189, 194–198].

Eine weitere Möglichkeit TEM-Proben *in-situ* zu Verformen bietet die Kombination aus elektrischem TEM-Halter und die Verwendung von Bimetallen [193]. Zwei entgegengesetzt angebrachte Bimetalle werden dabei durch eine Wärmezufuhr gegeneinander verbogen, was die dazwischen sitzende Probe dehnt.

Die ausschließlich verwendete Methode für den uniaxialen Zugversuch ist die Kombination aus Picoindenter und „push to pull“ (PTP)-Chip von Hysitron (Abb. 2.19). Bei dem Picoindenter handelt es sich um einem Eindruckkörper, dessen Auslenkung und Krafteintrag über Kondensatorelemente kontrolliert werden. Der Eindruckkörper drückt auf den PTP-Chip, der den Druck schließlich in einen Zug umwandelt. Bei diesem PTP-Design wird der bewegliche Teil über vier Federn gehalten, was die Probenaufnahme stabilisiert und eine rein einachsige Verformung der Probe gewährleistet. Der Vorteil dieses Ansatzes im Vergleich zu anderen Zugvorrichtungen ist, Kraft-Dehnungskurven mit deutlich höherer Langzeitstabilität aufnehmen zu können. Weiterhin ist damit ein Pausieren des Zugversuchs bei definierten Kräften möglich, um z.B. Kristallorientierungskarten über mehrere Minuten unter Belastung und ohne signifikante Drift aufzunehmen.

2.4.8 TEM-Probenpräparation

Elektronentransparente TEM-Proben können auf verschiedene Art und Weisen präpariert werden, wobei vor allem Probendicke und Qualität (Minimierung von induzierten Defekten und Oberflächenamorphisierung) für die elektronenmikroskopische Charakterisierung entscheidend sind. Je nach Fragestellung und Probe können unterschiedliche Probenpräparationstechniken angewendet werden. Im folgenden werden die Techniken vorgestellt und ausgewählte Techniken miteinander verglichen. Abschließend werden die Aspekte der Präparation für *in-situ* TEM-Experimente diskutiert. Eine detaillierte Beschreibung kann z.B. in den Büchern von Williams und Carter [110] bzw. Ayache *et al.* [199] gefunden werden.

Partikel, die bereits von sich aus elektronentransparent sind, können direkt auf einen Kohlefilm, der von einem Metallgitter gehalten wird, aufgebracht und ins TEM transferiert werden.

Zur Präparation von Dünnschichten auf einem Substrat werden im ersten Schritt zwei gleich große Streifen aus der Probe geschnitten. Diese Streifen werden mit dem Dünnschicht aufeinander gelegt und in eine Hülse mit Klebstoff in der Art eingebracht, dass der Dünnschicht mittig sitzt. Anschließend werden davon

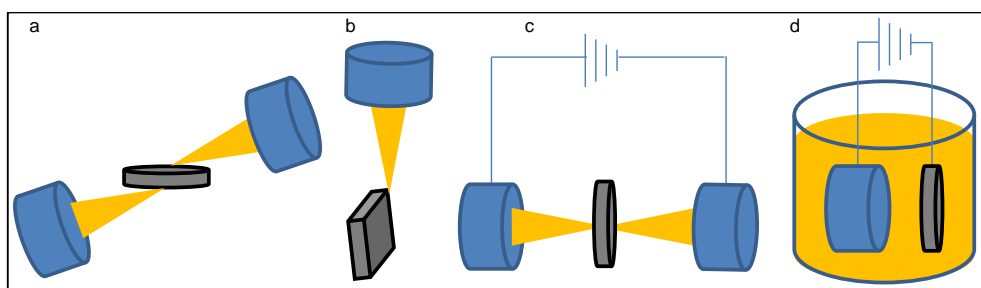


Abb. 2.20.: Schemazeichnungen von TEM Probenpräparationstechniken: a) Ionenmahlen (z.B. PIPS von Gatan): eine rotierende Probe wird mit grob fokussierten Ar-Ionen bombardiert. b) Mit fokussierten Ionen können in der FIB gezielt auf kleinen Probereichen homogen wenige zehn Nanometer dünne TEM-Lamellen hergestellt werden. In der FIB finden meist Ga-Ionen Verwendung, zunehmend auch He-Ionen. c) Elektrochemisches Polieren, bei dem die Probe mit einem fokussierten Elektrolytstrahl beschossen wird, über dem eine Spannung anliegt. d) „Flash“-Polieren: Die Probe sitzt im Elektrolyt. Über eine Elektrode und die Probe werden Spannungspulse abgegeben, die zum ungerichteten Dünnen der Probe führen.

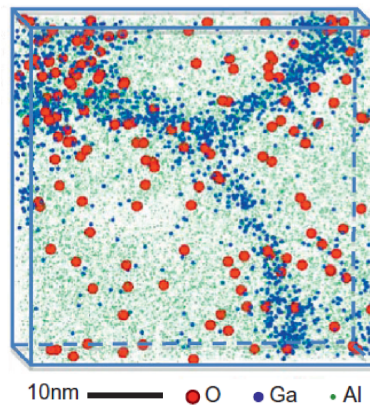


Abb. 2.21.: APT-Abbildung einer gesputterten, nc Al-Probe, die mit FIB präpariert wurde ($50 \cdot 50 \cdot 5 \text{ nm}^3$ Volumen). Ga (dunkelblau) ist an den Korngrenzen angereichert (Streifen von großen dunkelblauen Punkten), während O zufällig über das Probevolumen verteilt ist [85].

Scheiben von etwa $100 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke geschnitten, die mit einem Muldenschleifer in der Mitte bis auf wenige Mikrometer von beiden Seiten gedünnt werden. Im letzten Schritt wird von der Scheibe mit einer Ar-Ionenmühle per Sputtern Material abgetragen, bis ein Loch entsteht (Abb. 2.20a). Dabei wird die angelegte Beschleunigungsspannung und der Einfallswinkel der Ar-Ionen schrittweise reduziert, um den Schaden an der Probe zu minimieren. Anstelle des Muldenschleifers kann auch ein „Tripod Polisher“ verwendet werden, mit dem keilförmige Proben hergestellt werden können.

Für elektrisch leitende Proben gibt es die Möglichkeit des elektrochemischen Polierens (Abb. 2.20c). Dabei wird ein Elektrolyt als feiner Strahl auf etwa $100 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Probescheiben geschossen. Über der Probe und einer Gegenelektrode liegt eine Spannung an. Die Probe ist dabei die Anode, an der die Oxidation stattfindet. Je nach angelegter Spannung und Elektrolytzusammensetzung können elektronentransparente TEM Proben mit geringer Defektdichte hergestellt werden. Das elektrochemische Prinzip wird auch beim „Flash“-Polieren angewendet (Abb. 2.20d). Anstelle eines gerichteten Elektrolytstrahls wird die Probe in einem Elektrolytbad fixiert und die im Vergleich zur vorangegangenen Methode höheren Spannungen als kurze Impulse auf die Probe gebracht. Diese Methode eignet sich lediglich für bereits vorgedünnte Proben, wie z.B. bei FIB-gedünnten Proben, um diese weiter zu dünnen und Oberflächendefekte zu entfernen.

Die einzige Methode, bei der gezielt mehrere Mikrometer große Bereiche der Probe homogen auf wenige zehn Nanometer gedünnt werden können, ist die FIB (Abschnitt 2.3, Abb. 2.20b). Das macht die FIB besonders bei Probenpräparationen für *in-situ* TEM-Experimente unabdingbar. Je nach Experiment und Probe sind individuelle Präparationswege notwendig (siehe z.B. Abb. 6.19). Zur Präparation von einem Probenquerschnitt wird im ersten Schritt eine Lamelle mit Ga-Ionen herausgeschnitten. Diese wird anschließend mit Pt-Abscheidung an einen Mikromanipulator befestigt und zu einer TEM-Probenaufnahme transferiert. Die Probenaufnahme passt in Standard-TEM-Probenhalter und ist halbkreisförmig mit Stiften auf der flachen Seite. Nach der Befestigung der Lamelle an einem dieser Stifte wird die Lamelle bis zur Elektronentransparenz gedünnt.

Der Nachteil der FIB sind Defekte, die mit Ga-Ionen ins Material eingebracht werden. FIB Hersteller bieten heutzutage neben Ga-Quellen auch He-Quellen an [154, 156]. Die leichten He Ionen führen meist zu weniger Interaktion und weniger Schaden als Ga-Ionen [200]. Ga generiert nicht nur eine höhere Defektdichte als Edelgasionen, sondern führt auch durch die größere Interaktion mit der Probe zu einer amorphen Schicht, Veränderung der Kristallorientierung und Kornform von feinkörnigen kfz-Metallen sowie zu intermetallischen Verbindungen mit Ga [201]. Tang *et al.* z.B. beobachteten die Anreicherung von Ga an den Korngrenzen von Al mit Atomsondentomographie (APT), das durch FIB Präparation in die Probe implantiert wurde (Abb. 2.21) [85].

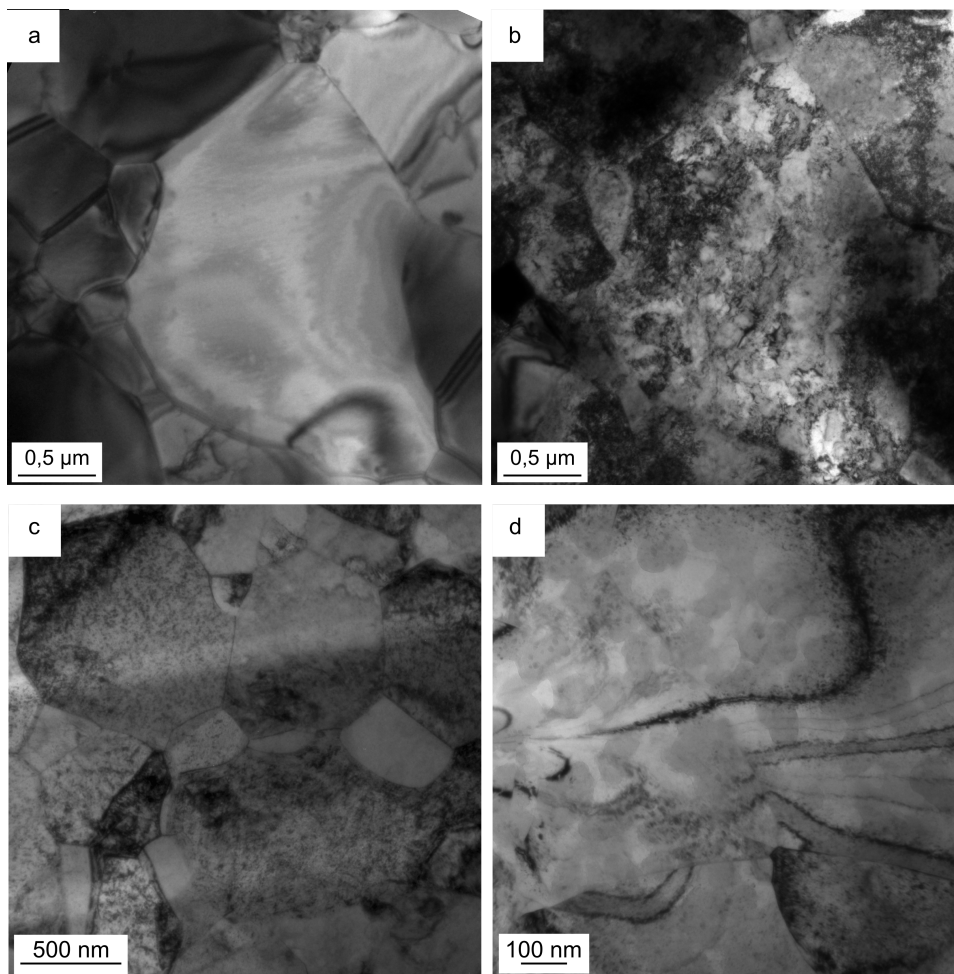


Abb. 2.22.: Grobkörniges Pd präpariert mit: a) Elektropolierte Probe; b) Gleiche Probe und Stelle wie in (a) jedoch nach Ar-Beschuss; c) FIB präparierte Probe; d) „Flash“ polierte Probe.

Anhand von grobkörnigem Pd wurde die FIB Präparation mit weiteren Präparationstechniken verglichen. Bereits Ar-Ionen verursachten Schäden in der Probe, wie in Abb. 2.22 zu sehen ist. Dazu wurde eine mit elektro-chemischem Polieren nahezu defektfrei präparierte Probe mit Ar-Ionen bei 900 V beschossen. Ein Vergleich der durch Ionen induzierten Defektdichte wird mit schwindender Interaktion schwieriger. Es ist jedoch bekannt, dass mit Ar-Sputtern die mit Ga induzierten Defekte reduziert werden können. Besonders die durch FIB entstandene amorphe Schicht kann z.B. mit einer Ionmill (Fishione) Ar-Ionenmühle gezielt reduziert werden. Bei diesem Präparationstest von Pd zeigte elektro-chemisches Polieren die geringste Defektdichte, gefolgt von Ionenmahlen mit Ar. FIB- und Flash-polieren verursachte die meisten Defekte, wobei es bei Flash-Polieren von den gewählten Elektrolyten, Spannung und Impulsdauer abhing (Abb. 2.22).

Besonders bei *in-situ* TEM Experimenten sind defektfreie Proben notwendig, da deren Eigenschaften möglicherweise maßgeblich durch die Defekte bestimmt sind [85]. Da gerade bei *in-situ* Experimenten mit MEMS-Chips der Mikroskopiker auf die FIB angewiesen ist, sollten die Ergebnisse im Licht der Präparation kritisch diskutiert werden. Besonders bei nc Metallen können zwei Faktoren für *in-situ* Zugexperimente eine Rolle spielen: Zum einen könnten Ga-Einlagerungen an Korngrenzen zu einer größeren Festigkeit führen. Zum anderen könnten durch die Präparation eingebrachte Defekte zu einer geringeren Aktivierungsenergie für Versetzungen führen. Die Deformation über Versetzungsmechanismen wäre somit eventuell bevorzugt. Bei nc Metallen sollte dies jedoch weniger eine Rolle spielen, da nur wenige Versetzungen im Korn gespeichert werden können.

3 Methodenentwicklung: Quantitative Auswertung von Kristallorientierungskarten

Abbildungen von nc Metallen aufgenommen mit klassischen TEM-Methoden, wie z.B. DF-TEM, müssen meist manuell ausgewertet werden, da Kontrastunterschiede mit dem Auge leichter den Korngrenzen zuzuordnen sind als automatisch über festgelegte Schwellwerte. ACOM-TEM hingegen macht es möglich, automatische Auswerteroutinen anzuwenden, um so benutzerunabhängige, reproduzierbare Datenanalysen zu gewährleisten. Gerade für *in-situ* TEM-Experimente kann die automatische Auswerteroutine von großem Vorteil sein. Zum einen ist die automatische Auswertung zeitlich effizienter, zum anderen ist die Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Zuständen innerhalb einer Messserie besser, solange die Datenqualität vergleichbar ist. Zudem eröffnet die Kristallorientierung neue Möglichkeiten der Datenauswertung, die erst in der Kombination mit *in-situ* Messungen zugänglich sind, so z.B. Messung von Kornrotationen.

Ein wesentlicher Punkt, um zu verlässlichen Ergebnissen zu kommen, ist die Probenpräparation sowie die Datenaufnahme. Ist z.B. die Probe zu dick und es besteht Kornüberlappung, sind die Möglichkeiten der Mikroskopeinstellungen zu limitiert, um ein auswertbares Beugungsmuster zu erhalten. Dennoch ist auch die Datenauswertung wichtig, um zu verlässlichen Ergebnissen zu kommen. Im Folgenden sind die einzelnen Schritte beschrieben, die in dieser Arbeit von der Datenaufnahme bis hin zum Ergebnis angewendet wurden. Als Abschluss dieses Kapitels wird die Anwendung der entwickelten ACOM-Auswertemethode auf Pd-Dünnsfilme und der Vergleich mit klassischen BF/DF-TEM-Messungen vorgestellt.

3.1 ASTAR-Parameteroptimierung

In der gesamten Arbeit wurde das ACOM-TEM System von Nanomegas (ASTAR) verwendet, das nach der Aufnahme der Beugungsmuster des abgerasterten Probenbereichs die Kristallorientierung über den Abgleich dieser experimentellen Beugungsmuster mit simulierten bestimmt (Abschnitt 2.4.6). Um eine verlässliche quantitative Auswertung der Orientierungskarten zu gewährleisten, ist eine zuverlässige Kreuzkorrelation von simulierten und experimentellen Beugungsmustern notwendig. Das ASTAR Auswertepaket hält dazu eine Vielzahl von Parametern zur Optimierung (Erstellung einer Datenbank von simulierten Beugungsmustern sowie zur Kreuzkorrelation selbst) bereit. Der Einfluss ausgewählter Parameter auf die Orientierungsbestimmung aus Beugungsmustern wurde systematisch untersucht und ist in den Abb. 3.1, 3.2, 3.3 dargestellt. Für weiterführende Information zu den einzelnen ASTAR-Parametern wird auf die ASTAR-Hilfe verwiesen.

Es gibt zwei Parameter, die die Qualität der Orientierungsbestimmung wiedergeben, den Kreuzkorrelationsindex Q und die Zuverlässigkeit R (Gleichung 2.25, 2.26). In den Abb. 3.1, 3.2, 3.3 ist jeweils die Summe der Q_i , der R_i sowie das Produkt aus beiden $Q_i \cdot R_i$ für jeden Pixel einer Orientierungskarte gegen ausgewählte ASTAR-Einstellparameter aufgetragen. Mit dieser Auftragung der ASTAR-Parameter konnte der Widerspruch, den Kreuzkorrelationsindex Q und die Zuverlässigkeit R gleichzeitig zu maximieren, aufgedeckt werden. Beispielsweise würde einerseits Hintergrundrauschen im Beugungsmuster zu einer Erhöhung von Q führen, da im Rauschen meist Punkte gefunden werden können, die sich mit den Punkten aus den simulierten Beugungsmustern decken. Andererseits reduziert dies R , da mit dem Rauschen viele Orientierungen zu einem hohen Q führen.

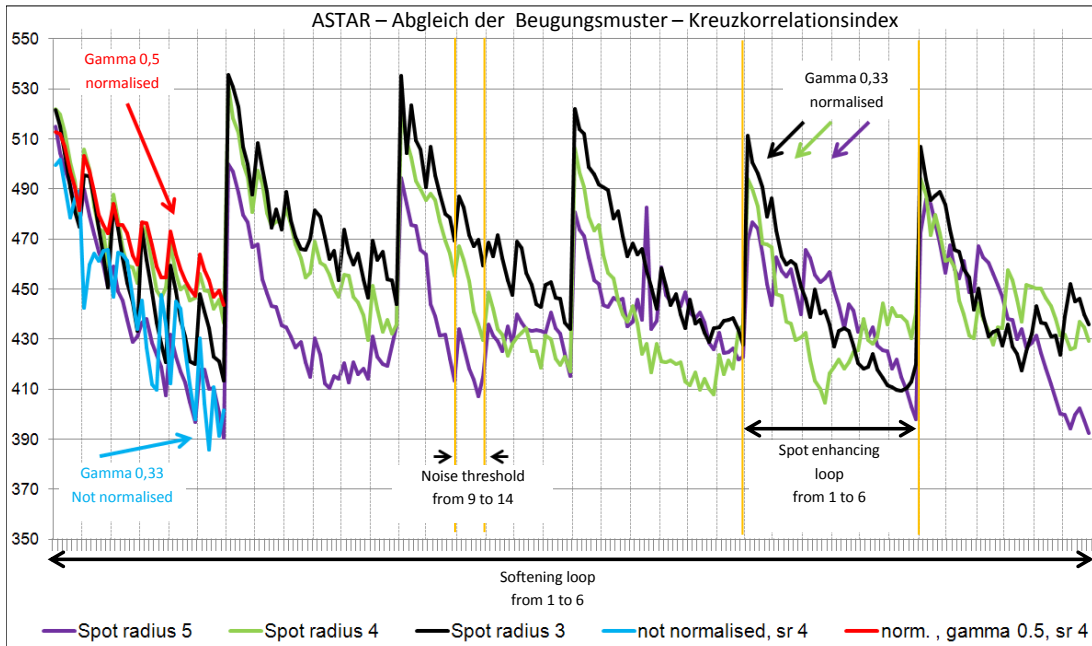


Abb. 3.1.: Analyse der Kreuzkorrelationsindizes aus dem Abgleich von experimentellen Beugungsmustern mit simulierten für alle möglichen Orientierungen aus einer Datenbank (ASTAR-Auswertesoftware). Nach der Kreuzkorrelation der Beugungsmuster sind die Kreuzkorrelationsindizes aller Pixel einer Orientierungskarte addiert und gegen ASTAR-Einstellparameter aufgetragen. Die vertikalen Linien separieren einen Abschnitt, in dem der „noise threshold“ von 9 bis 14 variiert wird. Nach jedem Abschnitt wird der „spot enhancing loop“ und wiederum nach sechs solcher Abschnitte wird der „softening loop“ um eins erhöht. Der „spot enhancing loop“ und der „softening loop“ variiert von 1 bis 6. Die Ergebnisse von verschiedenen Detektionsradien (spot radius- (sr)), Gamma von 0,5 oder 0,33 sowie mit und ohne Normalisierung sind aufgetragen.

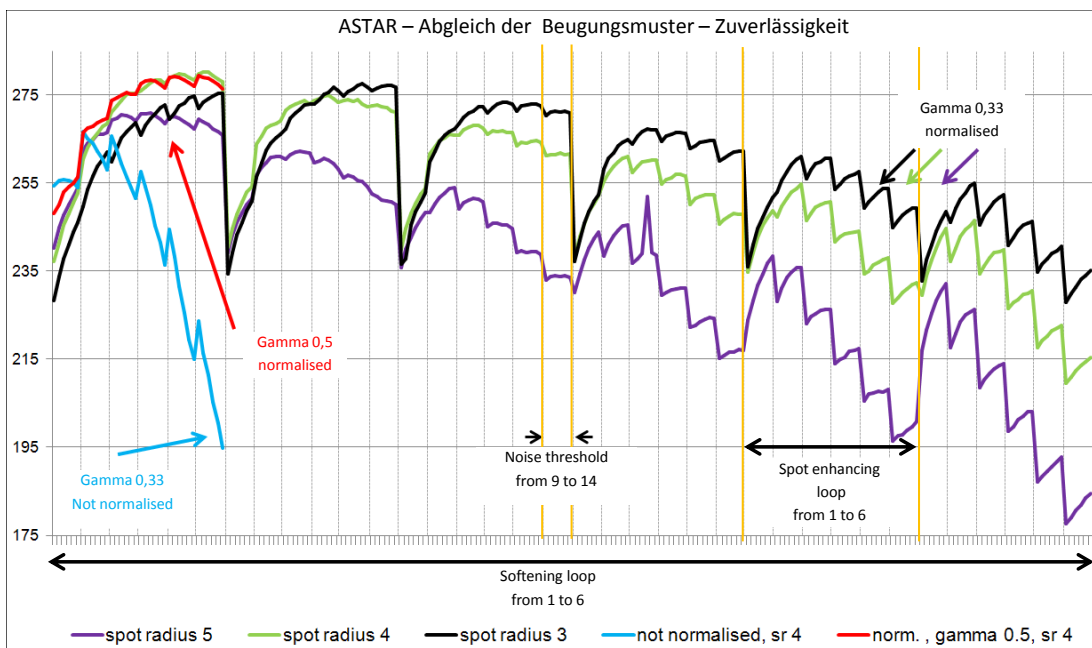


Abb. 3.2.: Analyse der Vorlagen-Abgleichmethode wie Abb. 3.1 für die Zuverlässigkeit.

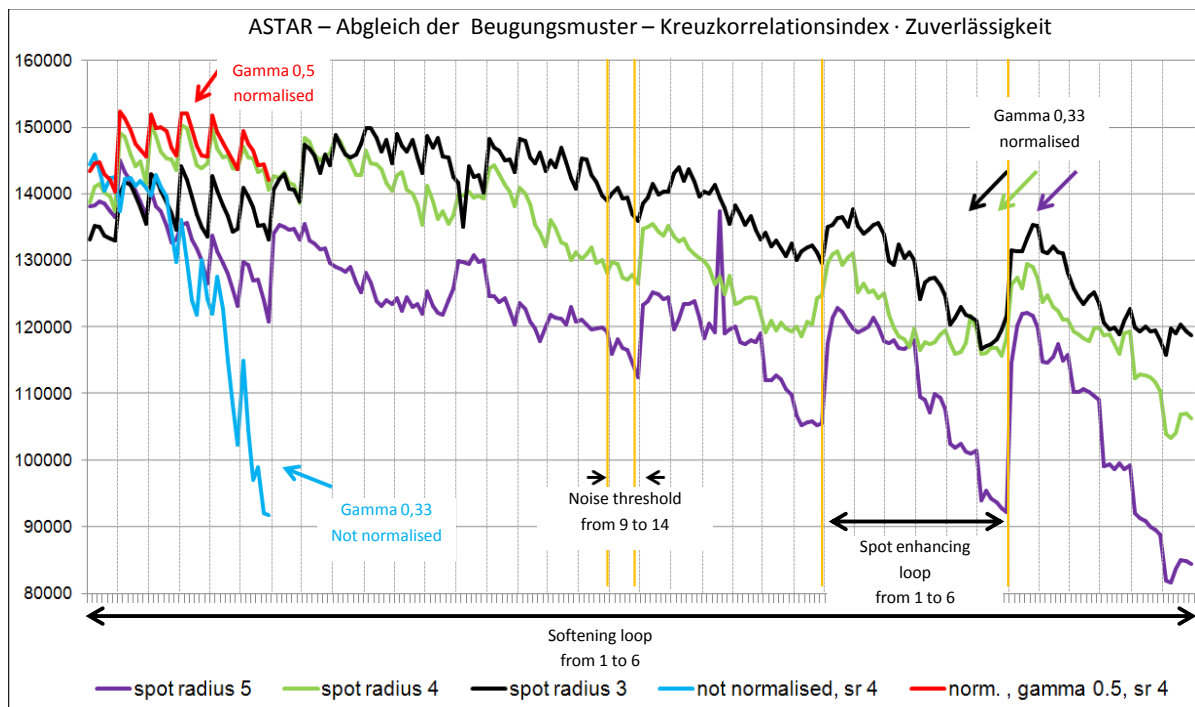


Abb. 3.3.: Analyse der Vorlagen-Abgleichmethode wie Abb. 3.1 für die Kombination aus Kreuzkorrelationsindex und Zuverlässigkeit.

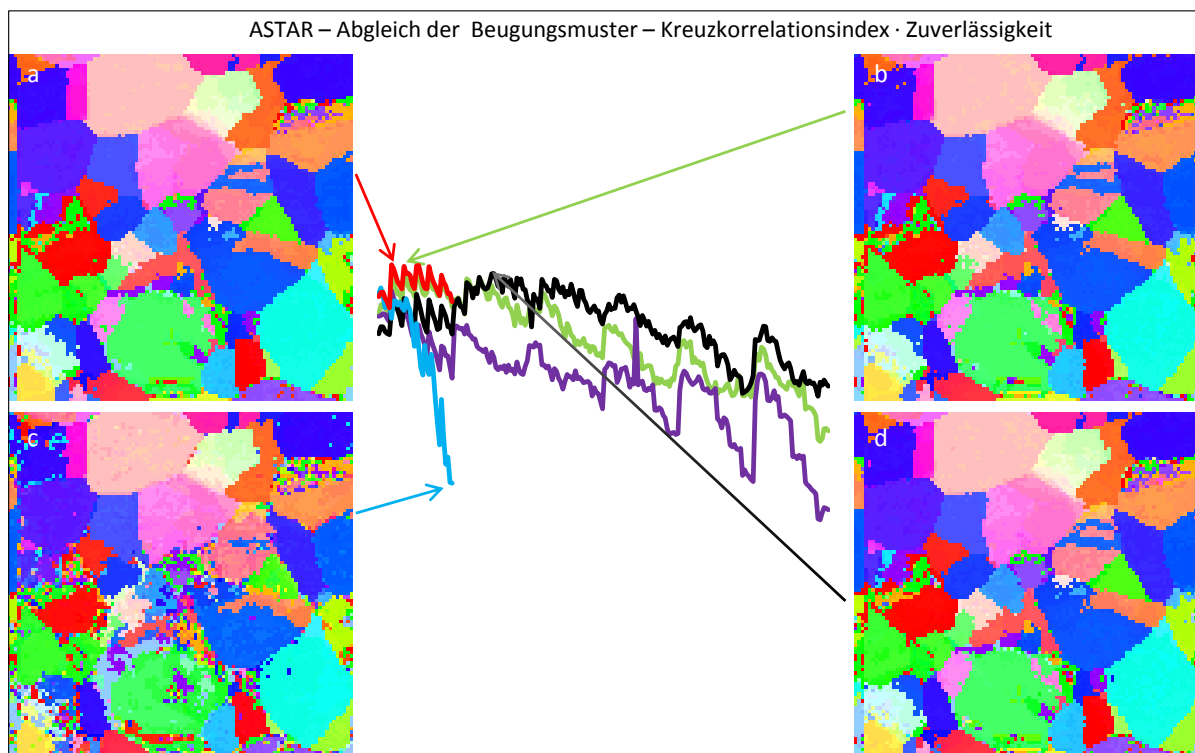


Abb. 3.4.: ACOM-STEM Orientierungskarten erstellt mit verschiedenen ASTAR Parametern. Karte c) ist die Karte mit dem kleinsten Produkt aus Kreuzkorrelationsindex und Zuverlässigkeit und zeigt das meiste Rauschen. Die übrigen drei Orientierungskarten gehören zu den Spitzen der Kurven. Sie zeigen kaum einen Unterschied.

Für eine verlässliche Orientierungsbestimmung wird beides benötigt, eine gute Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Beugungsmustern sowie die Einzigartigkeit der Lösung. Daher wurde bei den hier vorgestellten Experimenten versucht, Q und R zu maximieren. Jedoch schließt sich die Maximierung von Q und R aus, wie die Analyse zeigte. Daher wurde der Zuverlässigkeit ein größerer Stellenwert bei der Optimierung der Parameter eingeräumt. Der Kreuzkorrelationsindex wurde dennoch nicht vernachlässigt.

Je nach z.B. Dicke des zu untersuchenden Materials sind individuelle Anpassungen notwendig. Daher sind die gewählten Einstellungen zur Datenauswertung jeweils im Experimentteil der einzelnen Messungen aufgelistet. Abb. 3.4 zeigt beispielhaft den Einfluss der Parameter auf die Orientierungen der Pixel einer Orientierungskarte.

3.2 Datenauswertung der Kristallorientierungskarten

Die Prozedur zur quantitativen Datenanalyse, die hier in dieser Arbeit Verwendung fand, ist in Abbildung 3.5 zusammengestellt. Sie entspricht grob einer „Standard“-Auswertung von Kristallorientierungskarten. Der Unterschied liegt zum einen darin, dass der Mtex-Werkzeugkasten, ein open-source-Projekt, basierend auf Matlab, zur Auswertung herangezogen wurde und zum anderen, dass Kristallorientierungskarten von *in-situ* Experimenten miteinander automatisch verglichen wurden. Der Mtex-Code ermöglichte es, bestehende Auswerteroutinen durch neue zu erweitern, wie z. B. die Nachverfolgung und Auswertung von Einzelkörnern in Kristallorientierungskarten aus Zugserien, was andere Software nicht bot [202]. Der Nachteil lag darin, dass der Mtex-Werkzeugkasten kaum eigene Datenfilter anbot, die allerdings notwendig sind, um Rauschen zu minimieren, das sonst zu einer Überzahl an detektierten Kristalliten führt. Die Neuerungen bzw. die Umsetzung davon sind im Anhang A.3.1 ausführlicher beschrieben. Im Folgenden werden lediglich die Schritte von den ASTAR-Rohdaten bis hin zur quantitativen Auswertung von Kristallorientierungskarten aus einem *in-situ* Zugexperiment beschrieben:

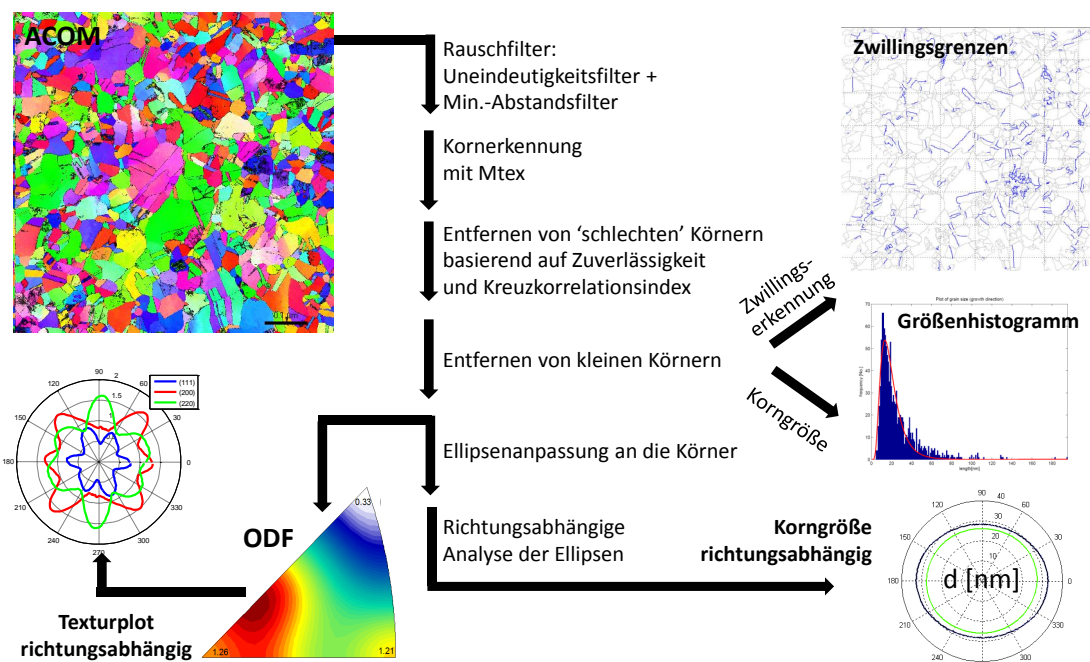


Abb. 3.5.: Darstellung des Auswertungsablaufs von ACOM-STEM Rohdaten bis hin zu Korngrößen- und Texturanalyse sowie verschiedenste Korn- und Korngrenzendarstellungen.

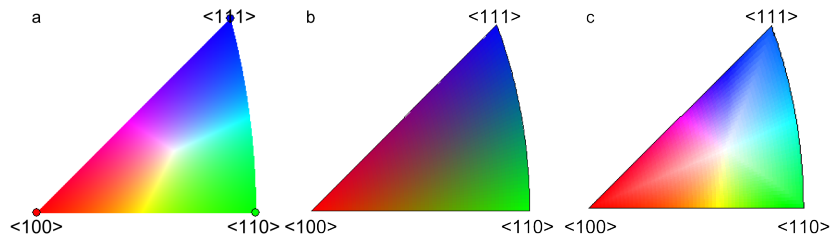


Abb. 3.6.: Farbzueweisung der Kristallorientierung am Beispiel des kfz Kristallsystems in der inversen Polfigur (hkl) für die ASTAR-Software (a) sowie Mtex in einer früheren Version (b) und der bis dato aktuellen Version 3.4.2 (c).

1. Abgleichen der SD-Muster mit der Datenbank aus simulierten Beugungsmustern für das jeweilige Material unter Verwendung der Nanomegas Software (ASTAR), um die Orientierungskarten bestehend aus Eulerwinkel, Kreuzkorrelationsindex, Zuverlässigkeit und Phase zu erstellen [117, 124]. Die gewählten Nanomegas Parameter zur Erstellung von simulierten Beugungsmustern sowie zur Kreuzkorrelation von simulierten und experimentellen Beugungsmustern wurden so gewählt, dass das Produkt aus Kreuzkorrelationsindex und Zuverlässigkeit möglichst hoch war (Abschnitt 3.1) [117, 124].
2. Export der ASTAR-Daten in einen „*.ang“-Datensatz zur Datenauswertung. Die „*.ang“-Datei enthält die drei Eulerwinkel (im Bungee-Format), x-y-Koordinaten, Kreuzkorrelationsindex, Zuverlässigkeit und Phase.
3. Ausrichtung der Kristallorientierungskarten einer Zugserie: Das hier verwendete Programm zur Ausrichtung von Kristallorientierungskarten aus Zugserien, eine spezielle Version von IMOD v4.6.0, konnte nur 3D-Graustufen-Bilder verarbeiten [203]. Daher wurde zur Ausrichtung der mehrdimensionalen ACOM-Daten die „*.ang“-Informationen aus Kartenzugserien in einzelne 2D-Graustufen-Bilder mit z.B. nur dem ersten Eulerwinkel separiert. Anschließend konnten mit IMOD die Bildausrichtung über „nächste Nachbarn Interpolation“ durchgeführt werden. Die berechnete Verschiebung der Bilddaten aus den Kreuzkorrelationsindex-Bildern wurde anschließend auf alle übrigen ACOM-Daten (Eulerwinkel *etc.*) angewendet. Im letzten Schritt wurden die separierten Bilder wieder zu vollständigen Datensätzen für die jeweilige Zugauslenkung zusammengesetzt.
4. Die Orientierungskarten wurden mit einem selbstentwickelten „Uneindeutigkeitsfilter“ und einem „grading median“ (gm) bzw. „min. distance“ (md) Filter, der die drei Eulerwinkel berücksichtigt, gefiltert. Die drei Filter werden im Detail in Abschnitt 3.4 und 3.3 erläutert.
5. Die Kristallite und Körner wurden mit einer erweiterten Mtex Version (3.4.1) detektiert (siehe Anhang A.3.1) [204]. Die Farbzueweisung der Kristallorientierung entspricht der inversen Polfigur. Je nach Mtex Version ergaben sich farbliche Unterschiede zur Orientierungsdarstellung von ASTAR (Abb. 3.6).
6. Basierend auf folgenden Bedingungen wurden Körner entfernt:
 - a) Körner, bei denen weniger als x-% der Pixel einen Kreuzkorrelationsindex besser als y und/oder eine Zuverlässigkeit besser als z haben, wurden entfernt. Je nach Datenqualität der Experimente wurden die Werte individuell gewählt.
 - b) Körner mit einer Fläche unterhalb eines gesetzten Limits wurden entfernt.
7. Randkörner wurden entfernt.
8. An die restlichen Kristallite wurden Ellipsen in der Art und Weise angepasst, dass die Flächen der Kristallite gleich den Flächen der Ellipsen waren [205]. Dies ermöglichte die Analyse der ori-

entierungsabhängigen Korngröße, indem die Radien der Ellipsen für alle Probenorientierungen gemittelt und als Polarplot dargestellt wurden. Der Radius einer Ellipse r in eine bestimmte Richtung Φ in der Bildebene mit der Hauptachse a , der Nebenachse b und dem Kippwinkel α berechnen sich über:

$$\epsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$$

$$r = \frac{b}{\sqrt{1 - (\epsilon^2 \cos(\alpha - \Phi)^2)}} \quad (3.1)$$

9. Die Erkennung von kohärenten Zwillingen erfolgte mit der CSL 3 Bedingung (Gitterrotation von 60° um die $\{111\}$ Ebenennormale) innerhalb des Brandon bzw. Ishida and McLean-Kriteriums [206, 207]. Andere CSL-Grenzen wurden auch mit diesen Kriterien detektiert.
10. Eine Vorzugsrichtung in der Kristallorientierung wurde mit einem Texturplot dargestellt. Dieser bildet die Orientierungsdichte für eine (hkl) Kristallorientierung für alle Probenorientierungen als Polarplot ab.
11. Eine globale Auswertung der Korn-/Kristallitgröße sowie der Orientierungs- und Zwillingsdichte erfolgte unter Berücksichtigung aller nach Filtern übrig gebliebenen Kristallite.
12. Eine signifikante Anzahl von Kristalliten (>20) wurde manuell ausgewählt und automatisch innerhalb der Zugserie nachverfolgt, um lokal einzelne Kristallite auf Kristallitgröße und -rotation sowie Zwillingszustand auszuwerten.

In dieser Arbeit wird zwischen Kristallit und Korn unterschieden. Ein Korn kann einem Kristallit entsprechen, falls es keine Zwillingsgrenze besitzt. Sobald zwei Kristallite von einer Zwillingsgrenze getrennt sind, wird das im Folgenden als zwei Zwillingskristallite und beide zusammengekommen als ein verzwillingtes Korn bezeichnet. Mit dieser Nomenklatur wird im Verlauf zwischen Kornwachstum und Zwillingsaktivität unterschieden.

Bei der quantitativen Auswertung der ACOM-STEM Orientierungskarten wurden keine Fehler auf Messwerte wie die Korngröße oder Zwillingsdichte angegeben. Zum einen liegt das an den Inhomogenitäten der Proben selbst. Ein statistischer Fehler würde dementsprechend nur etwas über die Inhomogenitäten innerhalb der Orientierungskarte bezüglich der Korngröße oder Zwillingsdichte aussagen, nicht aber über die Messungenauigkeit der Methode. Zum anderen war ein systematischer Fehler der Methode nicht abschätzbar, da zu viele Faktoren Einfluss auf das Endergebnis haben. Der statistische Fehler ist bei *in-situ* TEM-Zugexperimenten zu vernachlässigen, da immer das gleiche Ensemble während der gesamten Messung beobachtet wird. In jedem Fall, ob bei *ex-situ* oder *in-situ* Zugexperimenten ist die Zuverlässigkeit der Orientierungsbestimmung ein Maß für die Qualität und die Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Zugzuständen. Auch wenn die Absolutwerte möglicherweise einen Fehler haben, sind die Trends aussagekräftig.

3.3 „Grading median“-Filter und „min. Abstand“-Filter

Eine Möglichkeit, die Aussagekraft und Vergleichbarkeit von Orientierungskarten zwischen z.B. einzelnen Zugzuständen zu erhöhen, ist das Filtern der Daten. Im Folgenden werden zwei Filter vorgestellt, die ein Rauschen auf den Orientierungskarten effektiv minimieren, ohne dabei Pixel zu entfernen und somit für die Mtex-Kornerkennungsprozedur ein wichtiges Werkzeug darstellen. Abgesehen von diesen beiden Filtern und dem Uneindeutigkeitsfilter in Abschnitt 3.4 entfernen alle übrigen verwendete Filter einzelne Pixel der Orientierungskarte vor der Kornerkennung oder ganze Körner nach der Kornerkennung, basierend auf dem Kreuzkorrelationsindex und/oder der Zuverlässigkeit. Bei beiden Filtern handelt es sich um Filter, die innerhalb einer Nachbarschaft um ein zentrales Pixel jeweils das „beste Pixel“ suchen, dies für das zentrale Pixel einsetzen und so sukzessiv alle Pixel der Orientierungskarte filtern. Die Bestimmung des „besten Pixels“ wurde auf zweierlei Art und Weise umgesetzt, dem „Grading median“-Filter (gm) und dem „min. Abstand“-Filter (md).

Bei dem gm-Filter handelt es sich um einen Medianfilter, der auf mehrdimensionale Datensätze erweitert wurde. Die N-Dimensionen sind entweder nur die drei Eulerwinkel, die eine Orientierung eines Pixels

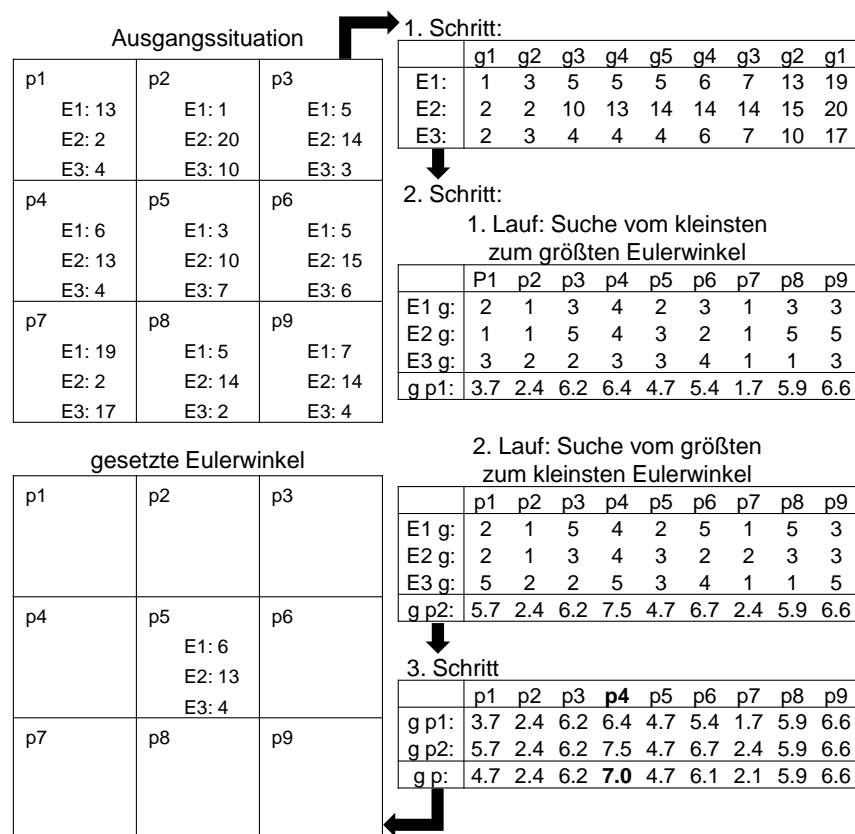


Abb. 3.7.: Filterprozedur des gm-Filters: Vom Originalpixel zum gefilterten Pixel über drei Schritte: Schritt 1) Alle Eulerwinkel $E_{1,2,3}$ aller berücksichtigten Nachbarn inklusive des zentralen Pixels werden sortiert und erhalten Noten (z.B. g_{1-5} bei einem Zentralpixel und 8 direkten Nachbarn). Schritt 2) Jeder Pixel bekommt für jeden Eulerwinkel die Noten aus den Sortierlisten zugeordnet, die dann gemittelt werden. Die Zuordnung wird einmal vom kleinsten und einmal vom größten Eulerwinkel ausgehend durchgeführt. Die beiden Durchgänge führen zu den Gesamtnoten $gp1$ und $gp2$, die im dritten Schritt gemittelt werden. Der beste Mittelwert aus beiden Gesamtnoten gp bestimmt das beste Pixel (hier Pixel 4), das als neues zentrales Pixel eingesetzt wird.

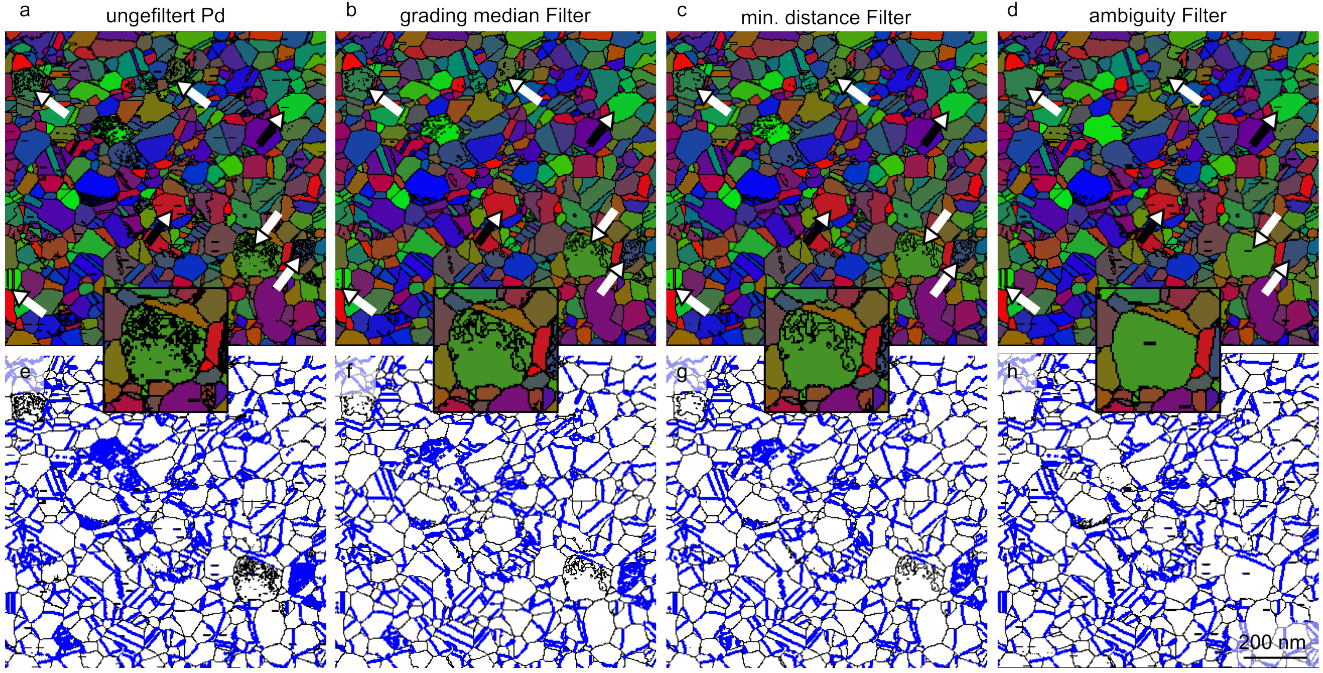


Abb. 3.8.: Vergleich der Filter: Ungefilterte Daten (a, e), 1. Nachbar gm-Filter (b, f), 1. Nachbar md-Filter (c, g) und ambiguity-Filter (d, h). Die obere Reihe von Bildern (a-d) zeigen die erkannten Kristallite mit ihren Grenzen (schwarz) aus den ACOM-STEM Rohdaten, die untere Reihe (e-h) die Korngrenzen mit Zwillingsgrenzen ($\Sigma 3$ -Grenzen) (Blau). Die ungefilterten Daten weisen horizontale Fehlindizierungen auf (schwarze Pfeile), die nach dem gm- und md-Filtern nicht mehr zu sehen sind. Hingegen filterte der Uneindeutigkeitsfilter das Zwillingsrauschen (weiße Pfeile), nicht aber die horizontale Fehlindizierungen (siehe Vergrößerungen). Pfeile in den gefilterten Daten zeigen Unterschiede im Filtern auf.

der Orientierungskarte beschreiben, oder aber erweitert mit dem Kreuzkorrelationsindex und/oder der Zuverlässigkeit. Das Prinzip eines Medianfilters ist, dass z.B. Intensitätswerte eines zentralen Pixels und einer bestimmten Anzahl von Nachbarn sortiert werden und dann im zweiten Schritt der Intensitätswert, der in der Mitte der Sortierliste steht, als Wert für das zentrale Pixel eingesetzt wird. Eine derartige, separate Filterung der Eulerwinkel würde zu einer neuen Kristallorientierung führen, die in keinem der zur Filterung herangezogenen Pixel enthalten war. Daher wurde der median Ansatz zwar auf alle drei Eulerwinkel angewendet, dann jedoch mit dem „grading“ das Pixel mit der besten Gesamtbewertung aus allen drei Sortierlisten herausgesucht. Zur erweiterten Erklärung dient das Ablaufdiagramm des gm-Filters in Abb. 3.7. Die Gesamtbewertung kann auf die Qualitätsparameter Kreuzkorrelationsindex und/oder die Zuverlässigkeit erweitert werden. Dafür könnte z.B. die Gesamtbewertung der Pixel mit den Qualitätsparametern multipliziert werden.

Beim md-Filter werden die drei Eulerwinkel eines Pixels als Vektor betrachtet \vec{v} . Von einer bestimmten Anzahl von Nachbarschaftsvektoren um ein zentrales Pixel wird die Entfernung eines jeden Pixels \vec{v}_j inklusive des zentralen Pixels zu allen anderen \vec{v}_i berechnet und summiert [208]. Anschließend wird dem zentralen Pixel die Informationen des Pixels zugeschrieben, das die kleinste Entfernung d_{\min} aufweist:

$$d_j = \sum_{i=1}^{(2n+1)^2} (\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2 w$$

$$d_{\text{Minimum}} = \text{Minimum}(d_1, \dots, d_{(2n+1)^2}). \quad (3.2)$$

Der Vektor \vec{v} kann mit dem Kreuzkorrelationsindex und/oder der Zuverlässigkeit erweitert werden. Weiterhin ist die Erweiterung um eine Gewichtung w möglich, entweder um den reziproken Wert aus Kreuzkorrelationsindex und/oder Zuverlässigkeit oder eine Phase. Die Gewichtung mit der Phase hat einen deutlichen Vorteil, wenn eine Phase nur aus wenigen Pixel besteht, während die restlichen Kristallite einer anderen Phase aus sehr vielen Pixeln bestehen. Mit der Gewichtung der Minderheitsphase können viele Nachbarn berücksichtigt und beide Phasen gleichzeitig geglättet werden, ohne die Minderheitsphase schrumpfen zu lassen oder sogar zu eliminieren.

Abb. 3.8 stellt die gm- und md-Filter an einem Beispiel gegenüber. Die horizontalen Fehlindizierungen der ungefilterten Orientierungskarte sind mit beiden Filtern erfolgreich herausgefiltert worden. Der md-Filter zeigte lokal ein leicht besseres Filterergebnis, da weniger Rauschen in Form von Kleinstkristalliten (nur Kristallitgrenzen sind zu sehen) übrig blieb.

3.4 Uneindeutigkeitsfilter

Neben einem zufälligen Rauschen auf den Orientierungskarten auf Grund von z.B. überlagerten Beugungsmustern zweier Kristallite, kann ACOM-STEM zusätzlich „Zwillingsrauschen“ produzieren. Es handelt sich dabei um Kristallsymmetrien, die ein „gleiches“ Beugungsmuster liefern, wenn nicht ausreichend Beugungspunkte (höhere Ordnungen der Laue Zone „HOLZ“) vorhanden sind (Abb. 3.9). Sind zu einem Beugungsmuster verschiedene mögliche Kristallorientierungen vorhanden, ist im Allgemeinen die Zuverlässigkeit reduziert (Abb. 3.10a). Daher können die betroffenen Körner anhand der Zuverlässigkeit gefiltert werden. Allerdings gibt es auch Kristallsymmetrien, die in der stereografischen Projektion, die alle Kristallsymmetrien berücksichtigt und zur Bestimmung der Kristallorientierung herangezogen wird, nicht zu unterscheiden sind und somit ist die Zuverlässigkeit gut (Abb. 3.10b). Morawiec *et al.* und Rauch *et al.* haben über diese Herausforderung, die als „180°-Uneindeutigkeit“ bezeichnet wird, ausführlich berichtet [209, 210]. Der Name des Problems beschreibt die uneindeutigen Kristallsymmetrien. Es handelt sich um 180°-Drehungen um die „Uneindeutigkeitsachse“ die nahe der z-Achse (entlang des Elektronenstrahls) ist. Diese „Uneindeutigkeitsachse“ kann, so schlug E. Rauch vor, durch das Kreuzprodukt aus zwei unabhängigen Vektoren im reziproken Raum bestimmt werden [Kommunikation zwischen Autor und E. Rauch]. Je nachdem, wie groß der Radius des Beugungsmusters ist, in dem noch Beugungspunkte detektiert werden, gibt es mehr oder weniger Kristallorientierungen, die von der Uneindeutigkeit betroffen sind.

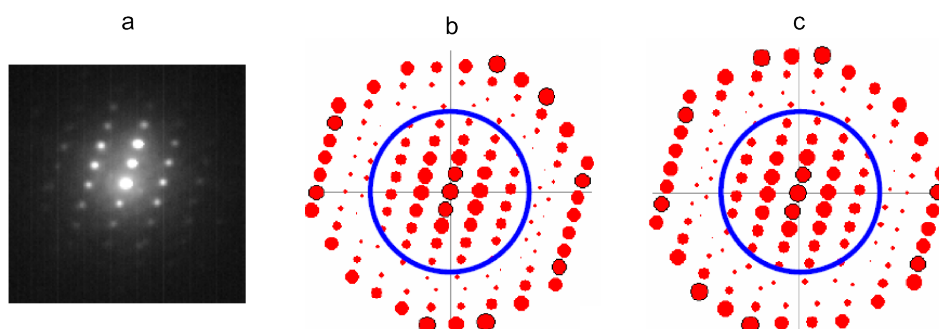


Abb. 3.9.: a) Experimentelles Beugungsmuster. Simuliertes Beugungsmuster für die [103] Orientierung (b) und [-10-3] Orientierung (Normal zur Papierebene) (c). Beugungsmuster in (c) kann mit einer Drehung von 180° um die Papiernormale nach (b) überführt werden. Die Missorientierung zwischen (b) und (c) unter Beachtung aller Symmetrien beträgt 37°. Blauer Kreis markiert die zur Verfügung stehende Information aus dem experimentellen Beugungsmuster [unveröffentlicht E. Rauch].

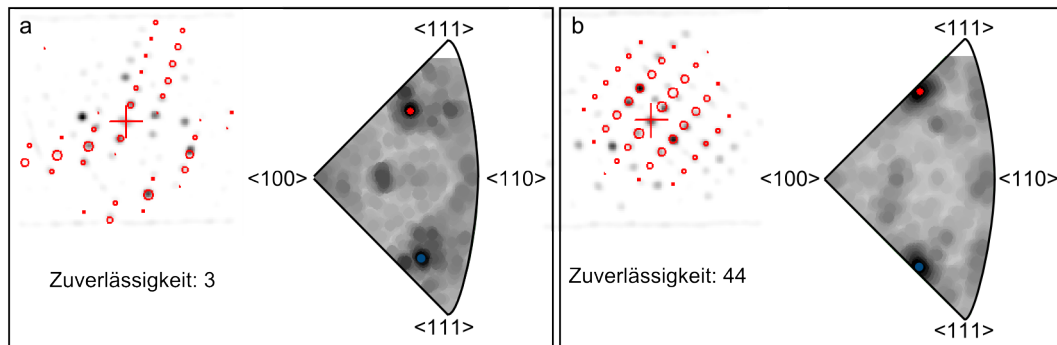


Abb. 3.10.: Darstellung einer Kristallorientierung mit beschränkter Zuverlässigkeit (a) im Vergleich mit einer Orientierung mit einem 180° Uneindeutigkeits-Problem (b). a) Die Kristallorientierung (experimentelles Beugungsmuster überlagert mit rotem simuliertem Beugungsmuster) ist nahe der $\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung (roter Punkt auf dem Viertelkreis, der erweiterten stereografischen Projektion der inversen Polfigur). Die Grauwerte geben die Güte der Kreuzkorrelation an, je dunkler desto besser ist die Übereinstimmung. Eine Drehung um 180° führt auf die Kristallorientierung mit blauem Punkt. Da die rote und blaue Orientierung nicht zur gleichen $\langle hkl \rangle$ -Familie gehört, ist die Zuverlässigkeit gering. b) Die Kristallorientierung ist die $\langle 112 \rangle$ Uneindeutigkeits-Kristallorientierung (roter Punkt). Eine Drehung der Kristallorientierung um 180° bildet in der stereografischen Projektion der inversen Polfigur wieder eine $\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung ab (blauer Punkt). In diesem Fall gehören die rote und blaue Orientierung der gleichen $\langle hkl \rangle$ -Familie an. Eine Unterscheidung ist daher nicht möglich und die Zuverlässigkeit ist hoch [unveröffentlicht E. Rauch].

Als eine Lösung schlugen E. Rauch *et al.* vor, die Nachbarn der jeweiligen Pixel zu berücksichtigen, da vermutlich im Experiment leichte lokale Änderungen bereits zu einer besseren Unterscheidung führen [210]. Der md-Filter ist eine Umsetzung dieses Ansatzes, da damit für einen Zentralpixel der beste Pixel aus seiner Nachbarschaft herausgesucht und eingesetzt wird. Ein besserer Ansatz ist die Verwendung von PED, mit der Beugungsreflexe bis zu größeren Radien detektiert werden können. Dennoch können unter Umständen Uneindeutigkeiten auftreten. Daher schlug E. Rauch als eine weitere Lösung einen Uneindeutigkeitsfilter (ambiguity-Filter) vor. Für die Implementierung der Filterfunktion wurde folgendes Vorgehen gewählt:

- Erkennung der Kristallite mit Mtex [187].
- Suchen nach Kristalliten die das Uneindeutigkeitskriterium erfüllen und Nachbarn sind. Das Kriterium für die Uneindeutigkeit war, dass bei einer Drehung der Kristallorientierung eines Nachbar-kristallits um 180° entlang der z-Achse die Winkelbeziehung zwischen beiden Kristalliten entweder von „klein“ auf „groß“ oder umgekehrt dreht. „Klein“ bedeutet dabei ein gesetztes unteres Limit, hier 5°. Dabei wurde an dieser Stelle auf Grund der Rechenzeit in Kauf genommen, dass die z-Achse nicht zwingend die Uneindeutigkeitsachse ist.
- Überprüfung ob alle detektierten Kristallite eines Uneindeutigkeits-Kristallitensembles bei Rotation um 180° entlang der z-Achse einheitlich von kleinem zum großen Missorientierungswinkel zu einem Referenzkristallit, oder umgekehrt, umklappen. Wenn die Kristallite untereinander ein verschiedenes Verhalten zeigen, wurde mit dem Filterprozess dieses Ensembles weiterverfahren. Damit wurde ausgeschlossen, dass die Kristallorientierung von Kristallitensembles in der Gesamtheit rotiert.
- Die Kristallite eines detektierten Kristallitensembles, die eine 180° Rotation gegenüber den Übrigen zeigten und in der Kombination aus Kreuzkorrelationsindex und Zuverlässigkeit schlechter

waren, wurden individuell um 180° entlang einer Rotationsachse gedreht. Die Rotationsachse wurde über die Kristallorientierung hkl und die auf ganze Zahlen gerundeten Orientierung hkl' , der nächsten Kristallsymmetrie bestimmt. Aus dem Kreuzprodukt von beiden Orientierungen und dem Winkel zwischen ihnen wurde ein Drehoperator R erzeugt, der die beiden Orientierungsvektoren ineinander überführte:

$$hkl' = R \cdot hkl . \quad (3.3)$$

Dieser Drehoperator wurde auf die z-Achse angewendet:

$$z' = R \cdot z . \quad (3.4)$$

Die gekippte z' -Achse war letztlich die Drehachse für die 180° Uneindeutigkeits-Rotation.

Das Ergebnis dieses Uneindeutigkeitsfilters ist in Abb. 3.8d zu sehen. Das Zwillingsrauschen wurde sichtbar reduziert. Der Vergleich mit den anderen Filtern zeigt Unterschiede auf (Abb. 3.8b-d). Während der gm- oder md-Filter Zwillingsrauschen nur bedingt entfernt, zeigen sie ihre Stärke bei statistische Rauschen, das sich auf einzelne Pixel in einer Matrix beschränkt. Dieses statistische Rauschen, wird mit dem Uneindeutigkeitsfilter nicht gefiltert, so dass die Kombination aus beiden Filtertypen effektiv Zwillingsrauschen und statistisches Rauschen reduziert.

Da das Uneindeutigkeitsproblem nicht nur innerhalb einer Orientierungskarte eine Rolle spielte, sondern auch beim Vergleich mehrerer Orientierungskarten einer *in-situ* Zugserie miteinander, wurde bei der Kristallitnachverfolgung durch die Zugserie auf Uneindeutigkeit geprüft (Abschnitt 6). Die Prüfung erfolgte durch den Abgleich der im Zugverlauf aufeinander folgenden Orientierungskarten. Ein kontinuierliches Verbiegen der dünnen TEM-Proben im Zugverlauf hatte somit den geringsten Einfluss auf das Filterergebnis.

Ein etwas differenzierteres Uneindeutigkeitsfiltern wäre direkt bei der Kreuzkorrelation von experimentellen Beugungsmustern mit simulierten möglich. E. Rauch und M. Véron haben in diese Richtung Anstrengungen unternommen, um dies direkt in die ASTAR-Software mit einzubauen. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit (Version 1.3.4.1455) war dies jedoch noch nicht verfügbar.

3.5 Vergleich von ACOM-STEM und DF-TEM

DF-TEM ist eine etablierte Methode zur Charakterisierung der Mikrostruktur von nc Materialien. Daher legt ein Vergleich der Auswertung mit ACOM-STEM und DF-TEM anhand von Korngröße und Zwillingsdichte die Stärken und Schwächen der Methoden offen. Als System wurde Magnetron-gesputtertes Pd auf einem Polyimidsubstrat verwendet, das zu definierten Dehnzuständen gezogen und jeweils für TEM präpariert wurde. Eine ausführliche Beschreibung der Probenvorbereitung und des durchgeführten Experiments ist in Abschnitt 5 zu finden [63, 211]. Hier wird lediglich der methodische Aspekt für den Vergleich der Techniken dargestellt.

BF/DF-TEM wurde an einem Abbildungs-korrigiertem FEI-Titan 80-300 bei 300 kV durchgeführt. Für die Aufnahme der DF-TEM Bilder wurde eine $10\ \mu\text{m}$ Objektivblende bei $\sim 0,6^\circ$ Beugungswinkel eingesetzt. Die Kristallitgröße wurde manuell an mindestens 200 Kristalliten in verschiedenen Orientierungen für alle Dehnungszustände gemessen. Die visuell detektierten Zwillinge wurden zur Berechnung der Zwillingsgrenzen pro Korn verwendet.

Die Punktbeugungsmuster der ACOM-STEM Orientierungskarten wurde im μp -STEM-Modus aufgenommen (siehe Strahlengang Abb. 2.7) [212, 213]. Üblicherweise erfolgt die Datenaufnahme im TEM-Beugungsmodus. Allerdings erfordert die Suche nach der zu untersuchenden Probenstelle ein Umschalten in den TEM Realraum. Bei diesem Umschalten kann nicht gewährleistet werden, dass die

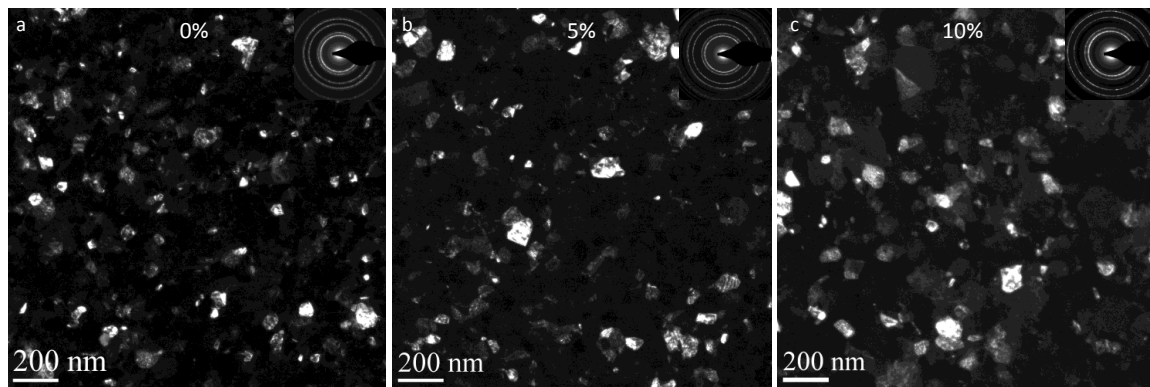


Abb. 3.11.: DFTEM Bilder und Elektronenbeugungsmuster (SAED) für die Ausgangsstruktur (a) und nach Zugdehnung von 5% (b) und 10% (c).

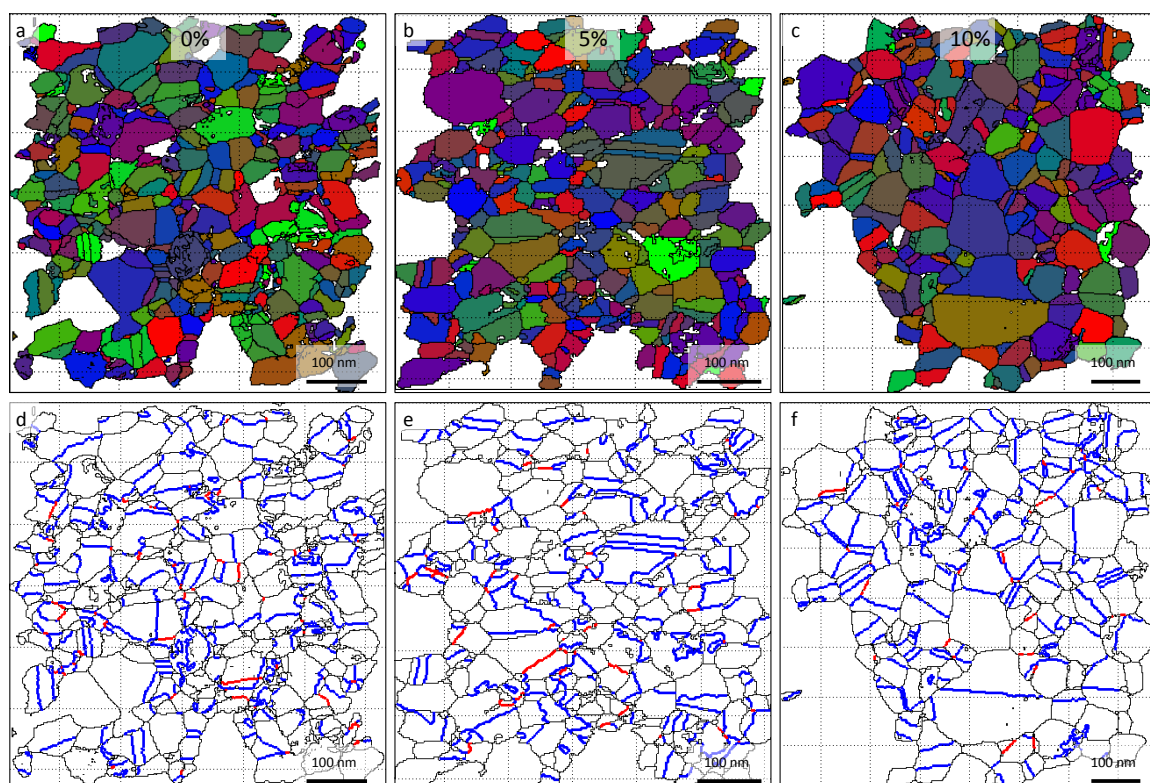


Abb. 3.12.: Darstellung der Kristallite aus ACOM-STEM-Daten für die Ausgangsstruktur und die Strukturen bei 5% und 10% Dehnung (a-c). d-f) Kristallitgrenzen (schwarz), Zwillingsgrenzen (CSL 3) (blau) und CSL 9 Grenzen (rot).

Mikroskopjustage auch für die ACOM-STEM Bildaufnahme korrekt ist, wenn zuvor im Realraum gearbeitet wurde. Im Gegensatz dazu ist beim μ p-STEM-Modus kein Umschalten notwendig. Real- und Beugungsbild können gleichzeitig aufgenommen werden. Somit kann eine korrekte Mikroskopjustage für beide Abbildungen gewährleistet werden. Weiterhin kann von einem μ p-STEM-Referenzbild über mehrere Mikrometer der Zielbereich zur Datenaufnahme definiert festgelegt werden, da der Strahl gezielt positioniert werden kann.

Weitere Parameter zur ACOM-STEM-Datenaufnahme und -auswertung sind in Abschnitt 5 zu finden.

Der Vergleich der DF-TEM-Bilder (Abb. 3.11) mit den ACOM-STEM Orientierungskarten (Abb. 3.12) machte bereits den Vorteil der Kornerkennung in Orientierungskarten deutlich. Offensichtlicher wird

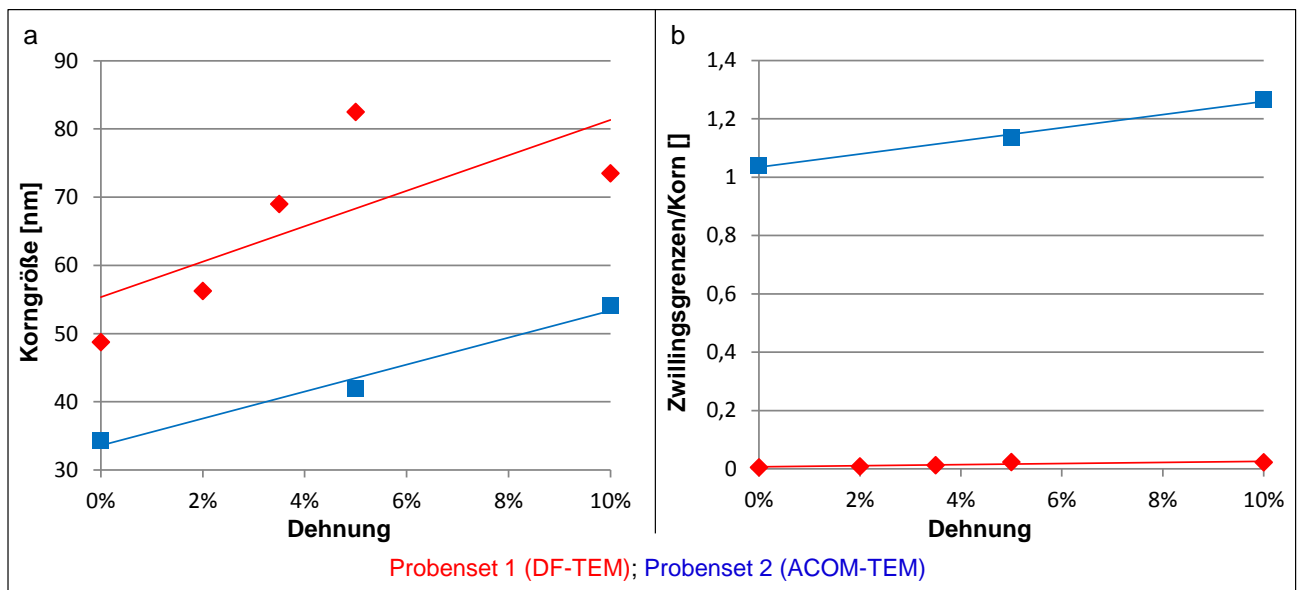


Abb. 3.13.: Vergleich von DF-TEM- (rot) und ACOM-STEM- (blau) Auswertung: a) Korngröße und b) Zwillingsgrenzen/Korn als Funktion der Dehnung.

der Unterschied der Methoden bei der quantitativen Auswertung der jeweiligen Darstellungen für verschiedene Dehnzustände. In Abb. 3.13 sind die Korngröße und die Zwillingsgrenzen pro Korn für die manuelle Auswertung der DF-TEM Bilder und die automatische Auswertung der Orientierungskarten dargestellt. Da die Zwillingsdichte der DF-TEM Auswertung gegenüber der ACOM-STEM-Auswertung sehr gering ist (Abb. 3.13, 5.5), ist davon auszugehen, dass hauptsächlich Körner mit DF-TEM gesehen werden und nur eine geringe Anzahl an Kristalliten. Daher wurde von der ACOM-STEM-Auswertung die Korn- anstelle der Kristallitgröße dargestellt. Bei der Zwillingsdarstellung wurden die Zwillingsgrenzen pro Korn gewählt, da dies am ehesten der DF-TEM Auswertung nahe kommt.

Bei der Korngröße ist der gleiche Trend in beiden Auswertungen zu erkennen. Die Korngröße nimmt mit der Dehnung zu. Jedoch variieren die absoluten Zahlen, da bei der manuellen Auswertung von DF-TEM-Bildern tendenziell kleine Körner herausgefiltert werden, während nicht gefiltertes Rauschen in den Orientierungskarten zu einer kleineren Korngröße führt. Ein weiterer Effekt bei DF-TEM ist durch die Größe der Objektivblende gegeben. Die Blendengröße bestimmt den Winkelbereich, über den in einer Aufnahme gemittelt wird, der größer ist als der Missorientierungswinkel zur Kornerkennung. Auffälliger ist der Unterschied in der Zwillingsauswertung. Während die DF-TEM-Auswertung lediglich 0,005 Zwillingsgrenzen pro Korn für den Anfangszustand ergab, wurde mit der ACOM-STEM-Auswertung ein Wert von 1,1 Zwillingsgrenzen pro Korn ermittelt. Diese große Diskrepanz kommt hauptsächlich von dem Verhältnis von Beugungsblende und Abstand zwischen den zwei Beugungspunkten im reziproken Raum, die zu zwei Zwillingskristalliten gehören. Anders ausgedrückt ist es die Wahrscheinlichkeit, mit der Blende den Beugungsreflex eines Zwillingskristallits auszublenden, während der andere Beugungsreflex zum Bild beiträgt. Andererseits kann ACOM-STEM zusätzlich „Zwillingsrauschen“ produzieren (Abschnitt 3.4). Jedoch scheint dies in diesem Fall nicht ausgeprägt zu sein, wie Abbildung 3.12 zeigt. Mit dem ambiguity-Filter reduzierte sich die Zwillingsdichte auf 0,9 Zwillingsgrenzen pro Korn für den Anfangszustand. Unabhängig davon zeigte die Auswertung von DF-TEM-Bildern und ACOM-STEM-Orientierungskarten den gleichen Trend, die Zunahme der Zwillingsdichte mit Zunahme der Probendehnung.

Der größte Vorteil von ACOM-TEM ist die wesentlich bessere Erkennung der Körner und ihrer Orientierung, über Mikrometer große Messbereiche. Die Orientierung ermöglicht die Detektion von Zwillings-

Tab. 3.1.: Gegenüberstellung von ACOM-TEM und BF/DF-TEM.

	BF/DF-TEM	ACOM-TEM
Korngrößenmessung	✓	✓
Unterscheidung zwischen Kristalliten und Körnern	—	✓
Zwillingserkennung	~ ✓	✓
Detektion von CSL-Grenzen	—	✓
Schmid-Analyse	—	✓
Texturbestimmung	—	✓
Quantitative Auswertung von Kornrotation	—	✓
Automatische Auswertung	—	✓
Benutzerunabhängig	—	✓

und anderen speziellen Gitterplatzkoinzidenz-Grenzen (CSL), die Korngrenzen die eine bestimmte Rotations/Translations-Kristallsymmetrie der beteiligten Kornnachbarn aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigt BF/DF-TEM und HRTEM typischerweise nur einen kleinen Teil der Zwillingsgrenzen und liefert nur sehr beschränkt Informationen über die Orientierung. Die Detektion von Zwillingen ist mit ACOM-TEM zum Großteil nicht abhängig von der Kristallorientierung [63,125]. Kristallorientierungen, bei denen die Zwillinge nicht detektiert werden können (z.B. Aufsicht auf die Zwillingssebene), sind die Ausnahme. Daher bietet ACOM-TEM verlässlichere und quantitativ bessere metallografische Analysen und somit eine bessere Korrelation von strukturellen und physikalischen (hier mechanischen) Eigenschaften. Weiterhin bietet ACOM-TEM die Möglichkeit der automatischen Auswertung von Korngröße und Zwillingsdichte und weiterten Auswertungen auf Grund von mehr verfügbaren Informationen (siehe Abschnit 3.2). Tabelle 3.1 fasst die Gegenüberstellung zusammen.

3.6 Fazit

Der Vergleich von ACOM-STEM mit DF-TEM konnte den Vorteil von ACOM-STEM zu Korn- und Zwillingserkennung deutlich zeigen. Jedoch ist Vorsicht bei der Datenaufnahme hin zur Datenauswertung geboten, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Besonders bei *in-situ* Zugexperimenten kamen die Vorteile von ACOM-STEM zum Tragen, da kleinste Orientierungsänderungen den Kontrast von BF/DF-TEM oder auch STEM verändern und somit das Nachvollziehen von Verformungsprozessen erschweren. Darüber hinaus ermöglichten zusätzliche Informationen der ACOM-TEM-Daten eine bessere Unterscheidung zwischen den einzelnen Deformationsmechanismen.

4 Deformationsexperimente an elektrodeponiertem Nickel

In nc Metallen greifen verschiedene Deformationsmechanismen ineinander. Daher ist eine separate Betrachtung der Deformationsmechanismen nur bedingt zielführend. Eine *in-situ* Beobachtung der Verformung ist dabei von Vorteil. Lohmiller *et al.* haben daher an einem Standard-kfz-System die Übergänge und das Ineinandergreifen von verschiedenen Mechanismen untersucht, indem sie einen Ni-Block in Kompression verformten und *in-situ* mit Synchrotron-XRD nachverfolgten [20,214]. Ein wichtiger Aspekt war die Frage nach dem Wechselspiel zwischen versetzungsbasierter und korngrenzbasierter Plastizität in nc Metallen [52, 215–218]. Die Betrachtung der Texturentwicklung ermöglicht eine Unterscheidung beider Deformationsmechanismen, da die Kombination aus Korngrenzgleiten und Kornrotation die zufällige Kristallorientierung beibehält, während Kornrotation, basierend auf Versetzungsplastizität, zur Texturausbildung führt [49, 51, 219].

Im Folgenden wird der ACOM-STEM Beitrag zu der Arbeit von Lohmiller *et al.* an Ni vorgestellt und mit den Ergebnissen der XRD-Studie verglichen [20, 152, 214]. Die Gegenüberstellung zeigt die Stärken und Schwächen sowie die Überlappung beider Methoden auf. Darüber hinaus ermöglicht der Vergleich, Aussagen über die für ACOM-STEM statistisch notwendige Anzahl an Kristalliten zu treffen, um zu mit XRD vergleichbaren Ergebnissen zu kommen. Auf diese Art und Weise konnten sich beide Methoden gegenseitig validieren.

Es wurden zwei Variationen der Kompressionsversuche durchgeführt, einmal uniaxiale oder reine Kompression [20] und einmal Scher-Kompressions-Experimente [214]. Kompressionsexperimente an sich haben den Vorteil, dass lokale Dehnungsüberlastung in nc Material vermieden wird, die in uniaxialen Zugexperimenten zum frühzeitigen Versagen führen und so Kompressionsverformungen bis zu mehreren 10% möglich sind. Scherexperimente sind für technische Anwendungen von großem Interesse, da unter Scherbelastung andere Deformationsmechanismen erwartet werden [214]. Ames *et al.* konnten zum Beispiel zeigen, dass Scherbelastung zu einer größeren Versetzungsaktivität führt im Vergleich zu reiner Druckbelastung [220].

Jeder der beiden Abschnitte über die Kompressionsversuche ist in ein Experiment-, Ergebnis- und Diskussionsteil gegliedert. Abschließend werden beide Experimente miteinander verglichen und diskutiert. Neben Lohmiller waren folgende Personen an den Ergebnissen beteiligt: Manuel Grewer, Christian Braun, Kerstin Schüler, Aaron Kobler, Veijo Honkimäki, Christian Kübel, Rainer Birringer, Patric A. Gruber.

4.1 Kompressionsexperimente

4.1.1 Experiment

Die Herstellung des Ni-Probenausgangsmaterials erfolgte mit gepulster Elektrodeposition. Die Parameter sind den Veröffentlichungen von Lohmiller *et al.* zu entnehmen [20, 152]. Nach der Herstellung wurden aus den Ni-Platten ($40 \times 70 \text{ mm}^2$, Dicke: 1,5-3 mm) Kompressionsproben mit Abmessung von $1 \times 1 \times 0,6 \text{ mm}^3$ mit Funkenerosion geschnitten [20].

TEM-Lamellen wurden zur 3D Charakterisierung der Ausgangsmikrostruktur parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung aus dem unverformten Probenblock mit einem FEI Strata 400S DualBeam FIB entnommen (Abb. 4.1a-c).

Die Kompressionsexperimente erfolgten unter *in-situ* XRD-Beobachtung mit einer Kompressionsrate von $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bis 20% plastischer Verformung (Abb. 4.1d). Nach der Verformung wurde der Ni-Block bis zur Hälfte abgeschliffen, um so aus dem Zentrum des Blocks eine weitere TEM-Lamelle zu entnehmen. Die Herstellung der TEM-Proben erfolgte per FIB mit abschließendem Polieren mit einem 5 kV Ga-Ionenstrahl. Die TEM-Proben wurden mit ACOM-STEM an einem Philips Tecnai F20 ST, ausgestattet mit ASTAR (Nanomegas), abgebildet. Die ACOM-STEM-Orientierungskarten wurden, den Schritten in Abschnitt 3.2 folgend, ausgewertet. Beim gm-Filter wurde der 1. Nachbar berücksichtigt. Der Schwellwert der Kornerkennung wurde auf 3° Misorientierung gesetzt. Körner mit einer Fläche kleiner 15 Pixel (äquivalenter Durchmesser $< 5,8 \text{ nm}$) und Körner, die aus mehr als 50% der Pixel mit einer Kombination aus Zuverlässigkeit schlechter als 15% und Kreuzkorrelationsindex schlechter als 20 bestehen, wurden gefiltert.

4.1.2 Ergebnisse

Abb. 4.2 fasst die ACOM-STEM-Ergebnisse aus dem Kompressionsexperiment an Ni zusammen. Es wurde die Entwicklung der Korngröße und der Textur untersucht. Im unverformten Zustand zeigten die gemittelten Kristallite eine nahezu koaxiale Kornform, wohingegen nach der Verformung Kornwachstum besonders senkrecht zur Kompressionsrichtung (horizontal $\Phi = 0^\circ, 180^\circ$) beobachtet wurde (Abb. 4.2c). Die anfängliche Kristallitgröße betrug $d_{\Phi=0^\circ} = 27 \text{ nm}$ und $d_{\Phi=90^\circ} = 26 \text{ nm}$, die nach der Verformung auf $d_{\Phi=0^\circ} = 33 \text{ nm}$ und $d_{\Phi=90^\circ} = 28 \text{ nm}$ anwuchs. Die hier angegebenen Zahlenwerte sind zahlen-gemittelte Ellipsenradien in entsprechender Richtung. Die Korngröße verhielt sich ähnlich wie die soeben beschriebene Kristallitgröße, mit tendenziell leicht stärker ausgeprägter Elliptizität. Die vollständigen Kristallithistogramme sind in Abb. 4.3 dargestellt. Alle Histogramme konnten durch eine log-normal

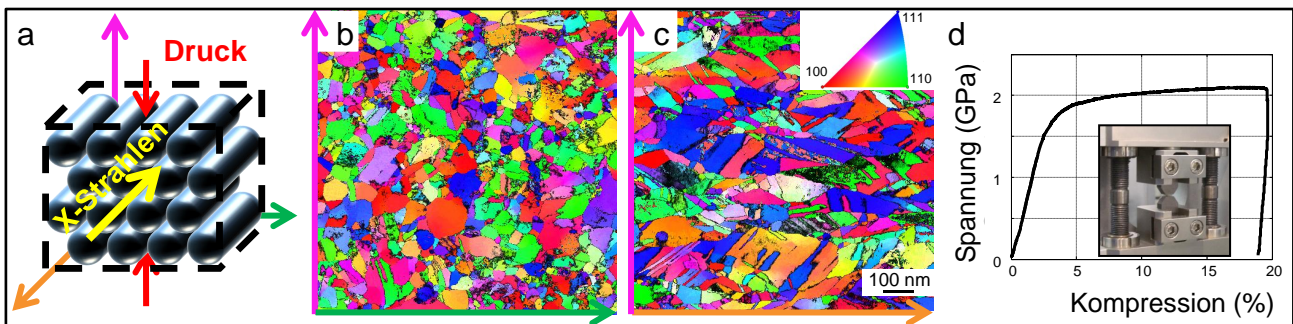


Abb. 4.1.: a) Schematische Darstellung der Mikrostruktur von elektrodeponiertem Ni. b) ACOM-STEM-Bild senkrecht zur Wachstumsrichtung. c) ACOM-STEM-Bild parallel zur Wachstumsrichtung. d) Druckspannung-Kompressions-Diagramm des nc Ni mit Messaufbau. [20, 152].

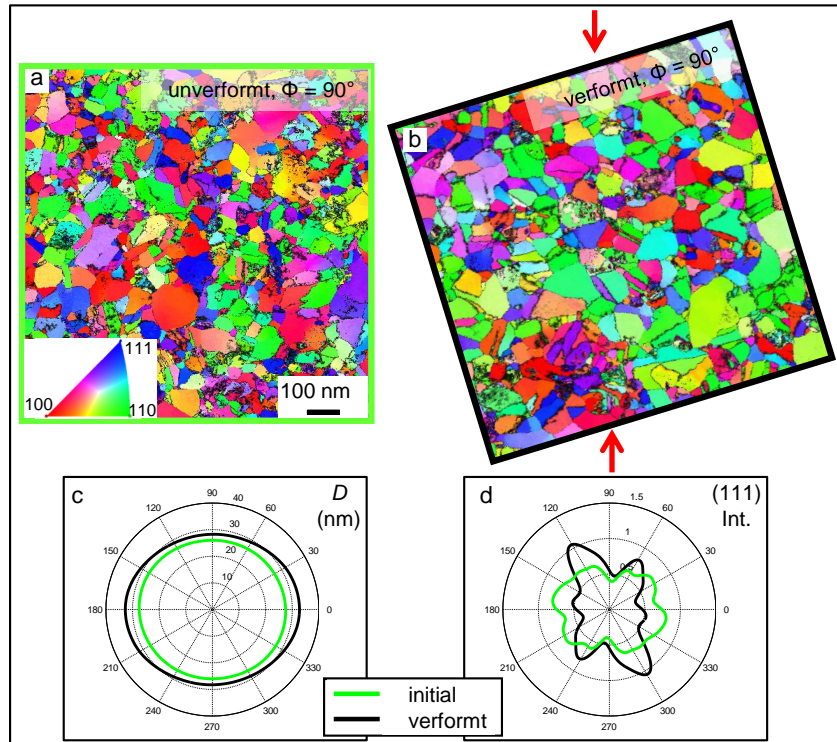


Abb. 4.2.: a) ACOM-STEM-Bild der Ausgangsstruktur. b) ACOM-STEM-Bild von der deformierten Probe. c) Korngrößenanalyse der undeformierten (grün) und deformierten Probe (schwarz). d) Texturanalyse der undeformierten (grün) und deformierten Probe (schwarz) [20, 152].

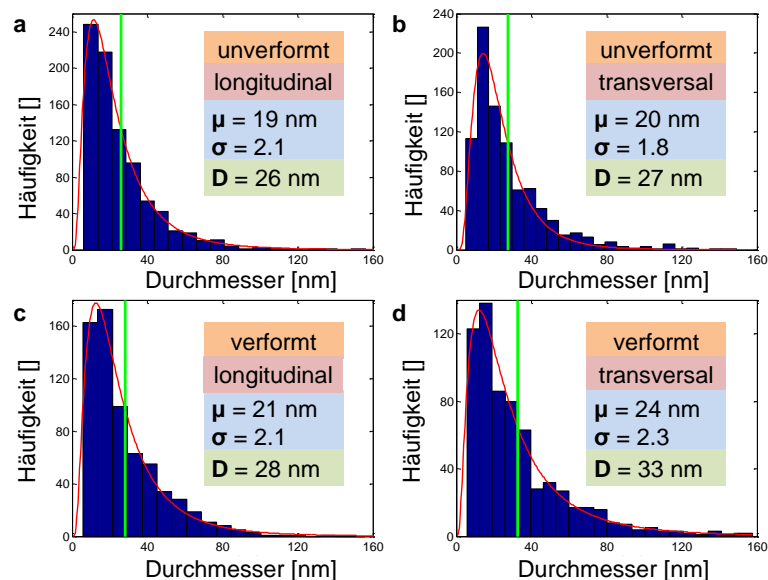


Abb. 4.3.: Verteilungen der Kristallitgrößen basierend auf ACOM-STEM-Daten. Die Kristallitgrößen sind in Kompressionsrichtung (longitudinal) und senkrecht dazu (transversal) jeweils für den undeformten und verformten Zustand angegeben. a) undeformt, longitudinal; b) undeformt, transversal; c) verformt, longitudinal; d) verformt, transversal. Alle Histogramme können durch eine log-normal Verteilung angenähert werden. Die grüne Linie entspricht der anzahlgemittelten Kristallitgröße [20, 152].

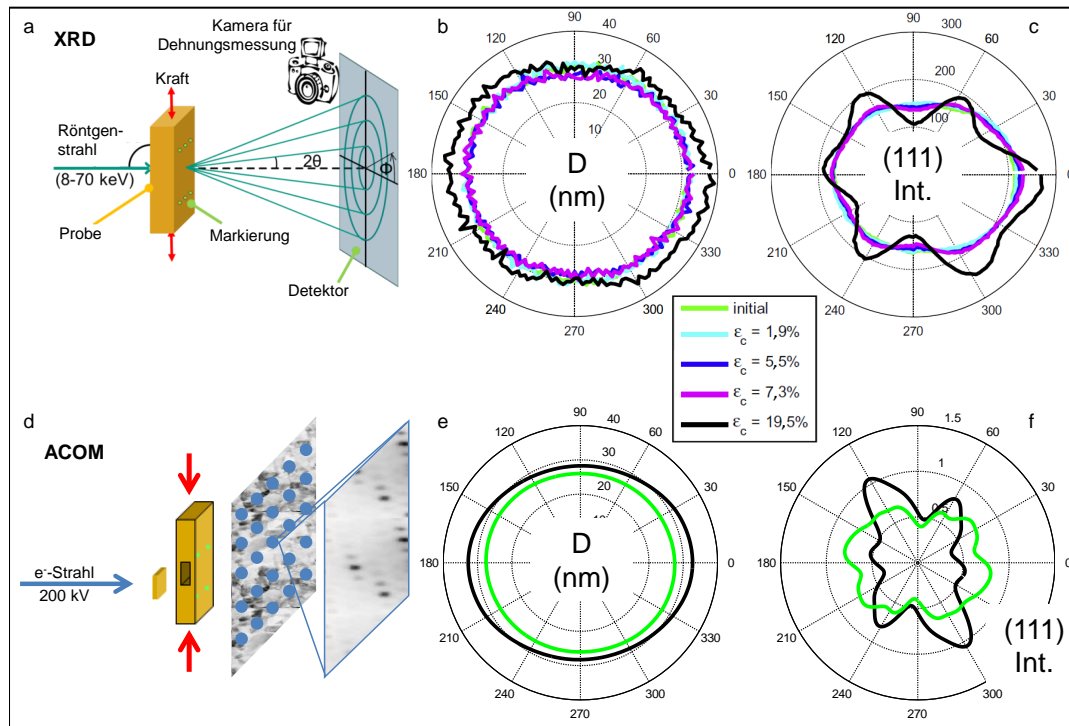


Abb. 4.4.: Vergleich von ACOM-STEM- mit *in-situ*-XRD-Ergebnissen. a) Schematische Zeichnung des Messaufbaus im Fall der *in-situ* Synchrotron Messung. b) Korngrößenauswertung der XRD-Messung. c) Texturanalyse der XRD-Messung. d) schematische Zeichnung des Messaufbaus im Fall der *ex-situ* ACOM-STEM Messung mit dargestellter Probenentnahme. e) Korngrößenauswertung der ACOM-STEM-Messung. f) Texturanalyse der ACOM-STEM-Messung [20, 152].

Verteilung angenähert werden und sind mono-modal, auch nach der Verformung. Die Breite der Verteilungen (σ) nahm nach der Verformung zu, besonders senkrecht zur Kompressionsrichtung. Dieses Verhalten wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet [15, 221]. Die Zwillingsdichte nahm bei der Verformung von $\sim 60\%$ auf $\sim 46\%$ verzwilligter Körner pro Körner um $\sim 23\%$ ab.

In Abb. 4.2d ist die Orientierungsdichte für die Kristallorientierung (111) in Abhängigkeit der Probenrichtung dargestellt (Texturplot). Vor der Deformation waren unsymmetrische Inhomogenitäten in der Orientierungsdichte festzustellen. Diese veränderte sich nach der Verformung zu einer ausgeprägten Textur, die eine erkennbare 6-zählige-Symmetrie aufwies.

Die mit ACOM-STEM angedeutete 6-zählige-Symmetrie nach Verformung ist in den XRD-Daten deutlich ausgeprägter (Abb. 4.4c,f). Hingegen ist das Kristallwachstum in den XRD-Daten weniger stark ausgeprägt. Orthogonal zur Kompressionsrichtung nahm die XRD-Korngröße um ungefähr 15% zu, die ACOM-STEM Korngröße um ungefähr 22%. Die beobachteten Trends beider Untersuchungsmethoden decken sich jedoch.

4.1.3 Diskussion

Aus den ACOM-STEM-Daten lässt sich deutlich eine versetzungsbasierte Plastizität erkennen. Dies äußert sich zum einen in der ausgeprägten Textur, die nur bei Versetzungsaktivität entsteht. Körner mit einer Kristallorientierung, die in Bezug auf die Kompressionsrichtung für Versetzungsaktivität günstig ist, reagierten zuerst. Es bildete sich eine Vorzugsrichtung und damit eine Textur aus. Bei einer Kombination aus Kornrotation und Korngrenzgleiten würde hingegen die zufällige Kristallorientierung beibehalten werden. Zum anderen zeigte die ACOM-STEM-Analyse ein elliptisches Kornwachstum, dem ein isotropes Kornwachstum überlagert ist. Versetzungsplastizität, die ein Schrumpfen der Körner in Kompressionsrichtung und eine Ausdehnung senkrecht dazu verursacht, steht dem isotropen Kornwachstum, das durch Atommigration entlang der Korngrenzen und atomarer Reorganisation dieser getragen wird, entgegen.

Das Kornwachstum beider Kornwachstumsmechanismen erscheint mit ACOM-STEM stärker ausgeprägt als mit XRD. Dies könnte zum einen an der Kornstatistik liegen, die mit XRD besser ist als mit ACOM-STEM (siehe Abschnitt 2). Zum anderen könnte zwischen der unbelasteten und belasteten Probe eine leicht unterschiedliche Mikrostruktur bereits vor der Belastung vorgelegen haben, bedingt durch den räumlichen Abstand und die Herstellungsmethode. Ein weiterer Punkt könnte die Datenaufnahme sein. Während bei ACOM-STEM die Probe aus der Mitte des Ni-Blocks entnommen wurde, dem Ort der höchsten Verformung, trug bei XRD die gesamte Probendicke zur Datenauswertung bei. Weniger stark belastete Bereiche an der Außenseite des Ni-Blocks schwächen die Darstellung des Kornwachstums möglicherweise ab. Eine rein statistische Limitierung zeigt sich bei der Textur, die im unverformten Zustand auch mit ACOM-STEM eine mehr oder weniger isotrope Intensitätsverteilung zeigen sollte, wenn der untersuchte Bereich ausreichend groß ist.

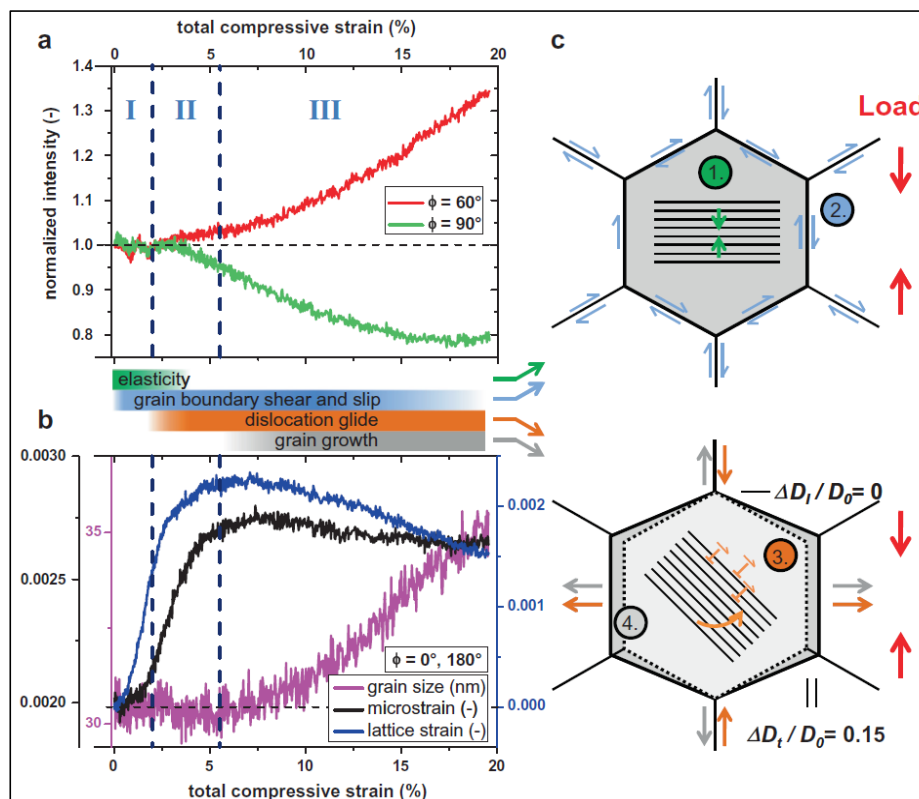


Abb. 4.5.: Zusammenfassung der *in-situ* XRD-Ergebnisse. a) Intensität-Kompressions-Kurve. b) Korngrößen/Mikrospannungs/Gitterspannungs-Kompressions-Kurve. c) Schemata der Deformationsmechanismen von Ni während des Kompressionsexperiments [20, 152].

Mit der nachgeschalteten ACOM-STEM-Analyse war es nicht möglich, Aussagen über den Verlauf der Deformation zu treffen. Im Folgenden ist daher kurz zusammengefasst, was Lohmiller *et al.* beobachteten. Auf Grund der Datenlage der *in-situ* XRD-Untersuchungen teilten Lohmiller *et al.* den Deformationsverlauf in drei Abschnitte ein (Abb. 4.5) [20, 152]:

Abschnitt 1: Am Anfang der Verformung reagierte das System mit einer linearen Zunahme der Gitterkompression, die im Verlauf eine starke (hkl)-Orientierungsabhängigkeit zeigte. Die Kompressionsunterschiede zwischen den Körnern bauten Druckspannung auf, die sich in der Gitterspannung und der leicht nachlaufenden Mikrospannung bemerkbar machte (Abb. 4.5b). Erste Korngrenzbewegungen zur Akkommodation der lokal stark unterschiedlichen Gitterdehnungen in den einzelnen Körnern werden erwartet.

Abschnitt 2: Die mikroplastische Verformung geht in makroplastische Verformung über [222]. Die elastische Kornwechselwirkung, die sich in der Zunahme der Mikrospannung bemerkbar machte, setzt sich fort. Mit weiterer Zunahme der Kompression und Spannungen im nc Gefüge nehmen lokale Spannungen einen kritischen Wert an, der ausreicht, um bereits bestehende Versetzungsembryos zu aktivieren [223] oder Versetzungen an Korngrenzen entstehen zu lassen [224]. Beide Möglichkeiten führen zu intragranularem Versetzungsgleiten [222, 225]. Wie bei einem grobkörnigem kfz Metall führt die Versetzungsplastizität zu einer Texturentwicklung, die sich in Abb. 4.5a als divergierende $\Phi = 60^\circ$ - und $\Phi = 90^\circ$ -Intensitäten darstellt, und zu einer Änderung der Kornform. Da Versetzungsaktivität durch das Aufstauen an Korngrenzen im Vergleich zu grobkörnigem Material unterdrückt ist und korngrenzbasierte Prozesse weiterhin greifen, fällt die Texturbildung geringer aus.

Abschnitt 3: Im letzten Abschnitt, bei hohen Kompressionen, setzte spannungsgetriebene Korngrenzbewegung [19] und damit verbundenes isotropes Kornwachstum ein [221, 226]. Dieser Vorgang lies die Gitterdehnung und Mikrospannung relaxieren. Beides fiel mit Zunahme der Kompression langsam ab.

4.2 Scher-Kompressions-Experimente

Der Einfluss von Scherbelastung auf nc Materialien wurde bisher in der Literatur wenig untersucht. Jedoch wird erwartet, dass eine Scherbelastung im Gegensatz zur uniaxialen Belastung andere Deformationsmechanismen aktivieren bzw. die Beiträge verschiedener Mechanismen anders gewichtet [220]. Intragranulare Versetzungen werden durch eine erhöhte Scherbelastung leichter aktiviert. Auf der anderen Seite wurde beobachtet, wie Korngrenzen vorzugsweise unter Scherbelastung wandern, was durch intergranulare Versetzungen getrieben ist und zu isotropem Kornwachstum führt [221]. Letztlich wird erwartet, dass beides einen starken Einfluss auf die Duktilität von nc Materialien hat [152, 214].

Den Zugang zu Schertests an kleinen nc Volumen ermöglichte die Miniaturisierung [227] der Scher-Kompressions-Proben (SCS) [228, 229]. Dabei handelt es sich um einen Quader mit einem Schlitz unter 45° zur Kompressionsrichtung (Abb. 4.7c). Durch den Schlitz und die auf Rollen gelagerte Probenaufnahme auf einer Seite der Kompressionsbacken können die an dem ausgedünnten Schlitzbereich angrenzenden Teile bei einer angelegten Kompressionsbelastung gegeneinander abscheren [227]. Das Material im Schlitz wird dabei geschert.

Wie bereits beim Kompressionsexperiment werden im Folgenden lediglich die dem *in-situ* XRD-Scher-Kompressionsexperiment nachgeschalteten ACOM-STEM-Untersuchungen vorgestellt und abschließend mit den XRD-Ergebnissen verglichen. Im Anschluss werden die Unterschiede zwischen Kompressions- und Scher-Kompressionsbelastung kurz dargestellt. Eine ausführlichere Darstellung ist in den Veröffentlichungen von Lohmiller *et al.* zu finden [152, 214].

4.2.1 Experiment

Das Ausgangsmaterial für die SCS-Proben stammte aus dem gleichen Batch wie das für die Kompressionsexperimente [214]. Die SCS-Form mit zwei Schlitz unter 45° auf der Vorder- und Rückseite, wurde aus dem Ni-Ausgangsmaterial ($7 \times 1 \times 0,6 \text{ mm}^3$) mit Funkenerosion geschnitten (Abb. 4.6) [227]. Die Schlitz hatten eine Tiefe von ungefähr $100 \mu\text{m}$.

Die SCS-Probe wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$ verformt (Abb. 4.6). Dies entsprach einer Kompressionsrate von ungefähr 10^{-3} s^{-1} im Schlitz [214].

Zum Vergleich der Mikrostruktur vor und nach der Verformung wurden zwei Proben aus der verformten SCS-Proben entnommen und anschließend mit ACOM-STEM analysiert. Die erste TEM-Lamelle wurde aus der Bruchkante, die Zweite aus dem Bereich außerhalb der SCS-Schlitz als Referenz für das unverformte Material mit FIB präpariert. Beide Proben standen rechtwinklig zur XRD-Strahlrichtung, so dass die Bildebene im TEM der Darstellung der XRD-Daten entsprach. Die nachgeschaltete ACOM-STEM-Datenauswertung erfolgte entsprechend der Datenauswertung für das Kompressionsexperiment 4.1.

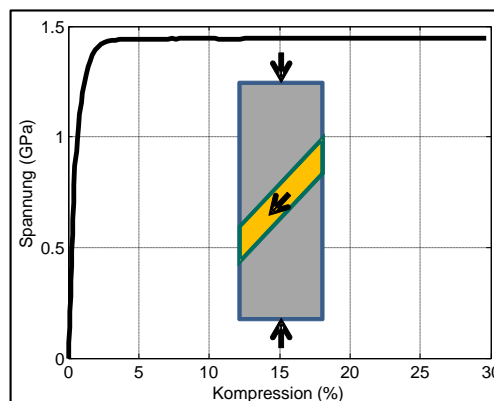


Abb. 4.6.: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des SCS Kompressionstests von Ni. Die SCS Probe ist als Schemata mit eingezeichnet [152, 214].

4.2.2 Ergebnisse

Abb. 4.7 fasst die ACOM-STEM-Ergebnisse aus dem Scher-Kompressionsexperiment zusammen. Das durch die Verformung bedingte Kornwachstum ist bereits in den Orientierungskarten offensichtlich. Die gemittelten Ellipsenradien der Kristallitrepräsentation sind in Abhängigkeit von der Probenrichtung vor und nach der Verformung im Polarplot dargestellt und verdeutlichen das Kornwachstum (Abb. 4.7c). Die Anfangs nahezu gleichachsige Form der gemittelten Kristallite wurde nach der Kompressions-Scherverformung elliptisch. Die Hauptachse der verformten Ellipsen zeigt in $\sim 21^\circ$. Die Kristallgröße hat im Vergleich zur unverformten Probe entlang beider Hauptachsen zugenommen. Da die TEM-Lamelle direkt aus der Bruchkante, dem Ort der größten plastischen Verformung, entnommen wurde, ist davon auszugehen, dass die beobachtete Zunahme der Korngröße dem oberen Limit in der Probe entspricht. Die anfängliche Kristallitgröße betrug $d_{\text{Nebenachse}} = 19 \text{ nm}$ und $d_{\text{Hauptachse}} = 20 \text{ nm}$, die nach der Verformung auf $d_{\text{Nebenachse}} = 22 \text{ nm}$ und $d_{\text{Hauptachse}} = 29 \text{ nm}$ anwuchs. Die hier angegebenen Zahlenwerte sind zahlengemittelte Ellipsenradien in Richtung der Haupt- und Nebenachse der Ellipsen. Die Korngröße verhielt sich ähnlich wie die Kristallitgröße, mit etwas stärker ausgeprägter Elliptizität. Die vollständigen Kristallitverteilungen sind in Abb. 4.8 dargestellt. Alle Histogramme konnten durch eine log-normal Verteilung angenähert werden und sind mono-modal, auch nach der Verformung. Die Breite der Verteilungen (σ) nahm nach der Verformung zu, besonders entlang der Ellipsenhauptachse. Die Zwillingsdichte nahm von $\sim 69\%$ auf $\sim 58\%$ verzwillingte Körner/Körner um $\sim 16\%$ ab.

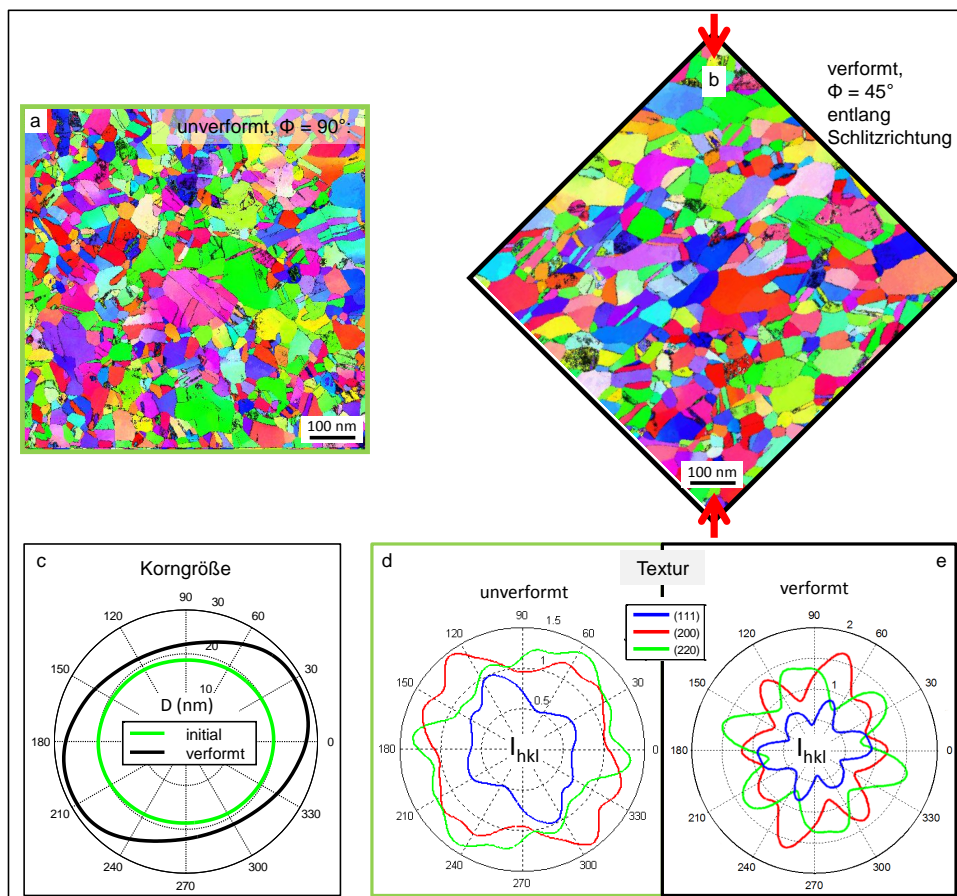


Abb. 4.7.: a) ACOM-STEM-Bild der Ausgangsmikrostruktur von Ni. b) ACOM-STEM-Bild der verformten Probe (Farbschema wurde in Schlitzrichtung ausgewertet). c) Korngrößenanalyse der unverformten (grün) und verformten (schwarz). d, e) Texturanalyse der unverformten (d) grün) und verformten Probe (e) schwarz)) [152,214].

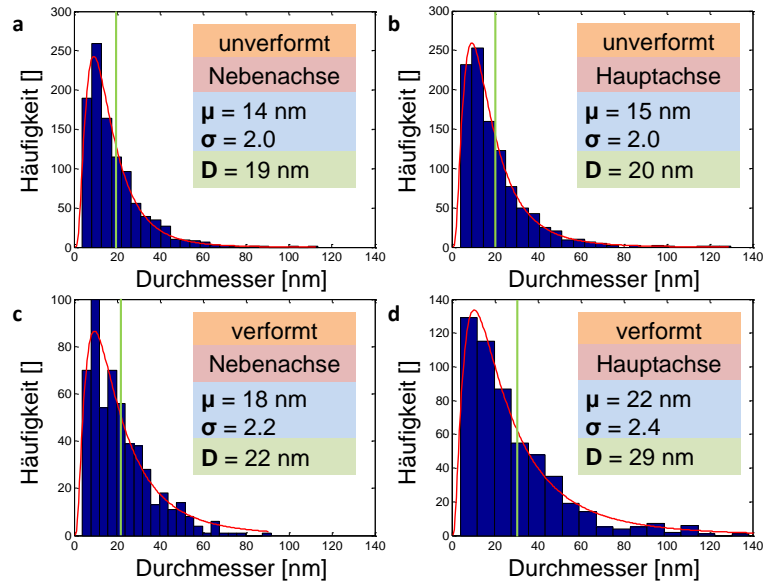


Abb. 4.8.: Die Verteilungen der Kristallitgrößen basierend auf ACOM-STEM-Daten. Die Kristallitgrößen sind in Richtung der Ellipsenachsen der Kornrepräsentation aus Abb. 4.7e jeweils für den unverformten und verformten Zustand angegeben. a) unverformt, Nebenachse; b) unverformt, Hauptachse; c) verformt, Nebenachse; d) verformt, Hauptachse. Alle Histogramme konnten durch eine log-normal Verteilung angenähert werden (μ = Kristallitgröße, σ = Breite der Verteilung). Die anzahlgemittelte Kristallitgröße D ist mit angegeben [152, 214].

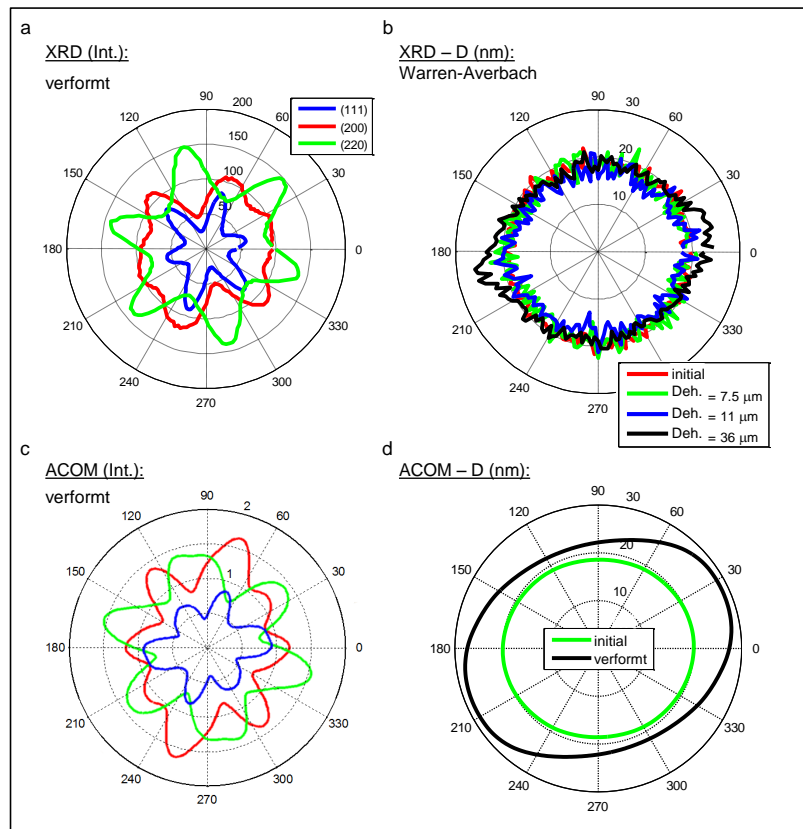


Abb. 4.9.: Vergleich von ACOM-STEM- und XRD-Ergebnissen a) XRD-Texturanalyse der deformierten Probe. b) XRD-Korngrößenanalyse zu verschiedenen Kompressionszuständen. c) ACOM-STEM-Texturanalyse der deformierten Analyse. d) ACOM-STEM-Korngrößenanalyse der unverformten (grün) und verformten (schwarz) Probe [152, 214].

Die Texturplots vor und nach der Verformung zeigen eine deutliche Entwicklung einer 6-zähligen-Symmetrie der (111) Kristallorientierung (Abb. 4.7d, e). Auch die anderen hier gezeigten Kristallorientierungen (100) und (110) zeigen nach Verformung eine deutlich stärker ausgeprägte Textur als zuvor. Eine Achse der (111) und (100) Kristallorientierung nach Verformung zeigt ungefähr in Schlitzzrichtung.

Die Texturentwicklung und auch die Kristallgrößenentwicklung stimmen gut mit den entsprechenden XRD-Daten überein (Abb. 4.9). Die mit ACOM-STEM erkennbare 6-zählige-Symmetrie der (110) Kristallorientierung nach Verformung ist in den XRD-Daten leicht symmetrischer (Abb. 4.9a, c). Das Kristallwachstum ist mit XRD weniger stark ausgeprägt als mit ACOM-STEM. Senkrecht zum XRD-Maximum bleibt die XRD-Kristallitgröße nach der Verformung ungefähr gleich, während die ACOM-STEM-Daten auch senkrecht zum Maximum einen größeren Wert zeigen als vor der Verformung (Abb. 4.9b, d). Beim Vergleich der Vorzugsrichtung beider Methoden können lediglich Trends angegeben werden, da die absolute Ausrichtung der TEM-Lamelle, bedingt durch die FIB-Präparation aus der rauen Bruchkante, nur mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmt werden konnte. Jedoch decken sich die Trends beider Untersuchungsmethoden, was die Korngrößen- und Texturentwicklung anbelangt.

4.2.3 Diskussion

Der überlagerte Scheranteil im Scher-Kompressions-Experiment hat zu einer stark ausgeprägten Textur und Kornwachstum geführt. Diese Texturentwicklung wurde auch in cc Metallen unter Kompression beobachtet und ist durch Versetzungsgleiten getragen [230]. Übertragen auf nc Metalle deutet dies, zusammen mit der starken Abnahme der Zwillingsdichte auf intragranulare Versetzungsplastizität hin.

Im Folgenden sind die Schlussfolgerungen aus den *in-situ* XRD-Daten von Lohmiller *et al.* kurz zusammengefasst. Lohmiller *et al.* unterteilten den Deformationsverlauf in drei Abschnitte [152, 214]:

Abschnitt 1: Elastische Gitterkompression nimmt mit der angelegten Kompression zu. Unterschiedliche Kornorientierungen führen zu (hkl) abhängigen Kompressionszuständen zwischen benachbarten Körnern. Diese intergranularen Spannungen müssen durch Korngrenzprozesse abgebaut werden [69, 231–233].

Abschnitt 2: Die mikroplastische Verformung geht in eine makroplastische Verformung über [222]. Zu den Korngrenzprozessen, die im mikroplastischen Bereich aktiv sind, greifen mit zunehmender Verformung auch intragranulare Deformationsmechanismen. Die Orientierungsintensitäten verschieben sich von anfänglich isotroper zu zunehmend symmetrischer Verteilung durch die Aktivierung von Versetzungen.

Abschnitt 3: Die für kfz Metalle charakteristische 6-zählige-Symmetrie der Textur, die auf Versetzungsaktivität beruht, bildete sich weiter aus [230]. Kornrotation durch Korngrenzgleiten würde die isotrope Orientierungsverteilung erhalten [51]. Die Gitterkompression entspannte sich langsam, indem neben der Versetzungsaktivität Korngrenzbewegung einsetzte, die sich in der Zunahme der Korngröße äußerte. Reine spannungsgetriebene Korngrenzbewegung würde zu einer isotropen Zunahme der Korngröße führen. Die elliptische Korngrößenentwicklung ist durch die von Versetzungsgleiten getragene plastische Verformung der Körner bedingt.

4.3 Fazit

Der Vergleich von ACOM-STEM mit XRD zeigte, dass eine gute Übereinstimmung der Charakterisierung mit beiden Methoden vorliegt, obwohl mit ACOM-STEM lediglich 800-1000 Kristallite vor Verformung (400-700 Körner) und 500-700 Kristallite nach der Verformung (200-500 Körner) ausgewertet wurden. Auf Grund der besseren Statistik von XRD sind in den XRD-Daten die Texturen deutlich symmetrischer als mit ACOM-STEM. Andererseits tritt das Kornwachstum und die Elliptizität in den ACOM-STEM Daten deutlich stärker hervor, was vermutlich damit zusammenhängt, dass die TEM-Lamelle am Ort der größten Deformation präpariert wurde.

Im direkten Vergleich von Kompressions- und SCS-Experiment ist festzustellen, dass SCS zu einer stärker ausgeprägten Textur und Kornelliptizität führte. Da beides von intragranularer Versetzungsplastizität getragen ist, zeigt dies, dass eine stärker ausgeprägte Scherverformung zu einer höheren Versetzungsaktivität führt. Bemerkenswert ist zudem, dass die erhöhte Versetzungsaktivität trotz kleinerer Kristallitgröße (auch Korngröße) in der SCS-Probe beobachtet wurde (SCS: $d = 20$ nm, Kompression: $d = 27$ nm). Bei kleineren Korngrößen ist auf Grund des Größeneffektes der Fließspannung weniger Versetzungsaktivität zu erwarten. Andererseits sind weniger Versetzungen notwendig, um in einem kleineren Korn die gleiche Textur- und Korngrößenveränderung hervorzurufen wie in einem großen Korn.

Der Vorteil der *in-situ* Untersuchung zeigte sich deutlich an dem Zugewinn an Informationen, die eine Unterscheidung der Deformationsmechanismen und eine definierte Bereichseinteilung der Verformung zuließen.



5 *Ex-situ* Zugexperimente an nc Palladium

Ziel dieses Abschnittes ist die Untersuchung der Deformationsmechanismen von gesputterten nc Pd-Dünnschichten auf einem dehnbaren Substrat. Damit wird zum einen von Ni aus dem vorangegangenen Kapitel auf Pd umgestiegen, das ein Bestandteil des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Materialsystems PdAu für *in-situ* TEM-Untersuchungen ist. Zum anderen gab diese *ex-situ* TEM-Untersuchung einen Eindruck von dem, was von den *in-situ* TEM-Zugexperimenten am Modellmaterialsystem PdAu erwartet werden kann.

Gegenüber den Ni-Kompressionsexperimenten kann bei Zugexperimenten an Dünnschichten lokal eine Spannungsüberhöhung auftreten, die zum vorzeitigen Versagen der Proben führt. Allerdings werden merkliche Veränderungen der Mikrostruktur erst bei höheren Dehnungen erwartet, wie die Ni-Ergebnisse zeigten. Daher wurden die Proben mit einem dehnbaren Substrat unterstützt, die Dehnungen bis 10% ermöglichten.

Die Mikrostrukturuntersuchungen wurden hauptsächlich mit ACOM-STEM durchgeführt [117, 202] und teilweise mit DF-TEM und CXRD verglichen. Der Vergleich mit DF-TEM ist in Abschnitt 3.5 zu finden. Damit wurde die ACOM-STEM-Methode einer klassischen TEM-Methode gegenübergestellt. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse konzentrieren sich auf die Zwillingsaktivität und das Kornwachstum. Die Ergebnisse der *ex-situ* Untersuchung sind mit *in-situ* SXRD-Untersuchungen an vergleichbaren Proben ergänzt. Darüber hinaus konnten MD-Simulationen die Trends der experimentellen Daten bestätigen. Dieser Abschnitt entspricht dem Inhalt aus der Veröffentlichung von Kobler *et al.* [63]. Die XRD-Messungen sind von Jochen Lohmiller, Patric Gruber und Michael Kerber durchgeführt worden. Die Simulationen wurden von Jonathan Schäfer gerechnet. Die Proben stellte Anna Castrup zum Teil her.

5.1 Experiment

5.1.1 Probenpräparation

Pd-Dünnschichten wurden mit HF-Magnetron-Sputtern unter Verwendung von einem Target mit 2“ Durchmesser und 99,99% Reinheit abgeschieden. Drei Probensätze von reinem Pd wurden bei konstanter Sputterleistung von 60 W und einem Ar-Arbeitsdruck von 0,005 mbar bei Raumtemperatur hergestellt. Die nominell 1 µm dicken Filme wurden in 100 Schritten von jeweils 10 nm abgeschieden, unterbrochen durch Pausen von 10 s mittels einer schnell rotierbaren Abdeckung vor dem Pd-Targets. Polyimid (Kapton E, Dupont) Folien mit einer Dicke von 25 und 50 µm wurden als Substrat verwendet. Diese wurden vor dem Sputtern in Streifen von 30 mm Länge und 5 mm Breite mit einer scharfen Klinge geschnitten, für 15 Min. in einem Aceton Ultraschallbad gereinigt und anschließend auf einer Drehscheibe (resist spinner) mit Isopropanol abgespült. Diese Reinigungsprozedur von Lohmiller *et al.* [101] verbesserte die Haftung des Metallfilms, verhinderte damit lokale Dehnungsüberhöhungen und das Ablösen des Films, um letztlich eine homogene Verformung bis zu großen Dehnungen zu gewährleisten. Direkt nach der Reinigung wurden die Proben auf speziellen Probenhaltern befestigt und in die unter einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar stehende Sputterkammer transferiert.

5.1.2 Mechanische Verformung und mikrostrukturelle Untersuchung

Uniaxiale Zugexperimente wurden bei Raumtemperatur mit einer konstanten Zugrate von $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ auf einer speziell angefertigten Zugvorrichtung für Miniaturproben durchgeführt. Die Zugvorrichtung war ausgestattet mit einer speziellen Klemmvorrichtung für dünne Filme, um eine Probenverformung während der Installation der empfindlichen Proben zu vermeiden. Die Auslenkung wurde mit einem Laser-Extensiometer (P-50, Fiedler Optoelectronics), das Markierungen auf der Rückseite des Polyimid-substrates registrierte und verfolgte, gemessen. Einzelne Proben wurden bis 1%, 2%, 3,5%, 5% und 10% maximale Dehnung gezogen und für nachfolgende TEM- und CXRD-Untersuchungen relaxiert.

TEM-Proben wurden entweder mit FIB bei abschließender Polierbedingung von 5 kV und 8 pA Strahlstrom (Probe ncPd 1) oder mit Ar-Ionenmühlen (PIPS, Gatan) bei 2,5 kV von der Polyimidseite aus (Probe ncPd 2) präpariert. FIB präparierte Proben haben den Vorteil, dass die Zugrichtung bis zur TEM-Probe nachvollzogen und die Höhe innerhalb der Metallschicht für die Aufsicht-Präparation bestimmen werden kann. Letzteres hat einen Einfluss auf die beobachtete Mikrostruktur, da die Kristallitgröße zum Substrat abnimmt [98]. Daher wurden die hier gezeigten Aufsicht-Proben immer nahe der Metalloberfläche aus der Mitte des Zugbereichs präpariert. Weiterhin konnten mit der FIB auch Mikrorisse besser lokalisiert und in der Präparation vermieden werden.

ACOM-STEM-Orientierungskarten wurden bei 200 kV im μp -STEM-Mode mit einer „spot size“ von 8, Kameralänge von 100 mm, Kondensorblende von 30 μm , „gun lens“ 6 und einer Extraktionsspannung von 4,5 kV durchgeführt und wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ausgewertet. Beim gm-Filter wurde der 1. Nachbar berücksichtigt. Der Schwellwert der Kornerkennung wurde auf 3° Missorientierung gesetzt. Körnern, die weniger als 50% Pixel haben, deren Zuverlässigkeit besser als 0,15 und Index besser als 20 ist, wurden entfernt. Weiterhin wurden Körner sowie Kristallite mit einem Äquivalentdurchmesser von $<8 \text{ nm}$ (ncPd 1) bzw. $<10 \text{ nm}$ (ncPd 2) entfernt. Zwillingsgrenzen wurden nach dem Brandon-Kriterium bestimmt [206].

Unabhängig von den gewählten Filterparametern sind die im Folgenden dargestellten Trends gleich. Lediglich änderten sich leicht die Absolutwerte abhängig von den Filterparametern. Die generellen Trends aus der Mtex-Auswertung wurden auch durch die Auswertung der gleichen Daten mit der kommerziellen Software (TEAM, EDAX) bestätigt. Die in diesem Abschnitt angegebenen Kristallit- bzw. Korngrößen sind zahlengemittelte Äquivalentdurchmesser. Alle angegebenen ACOM-STEM-Messpunkte sind Einzelmessungen; Fehlerbalken wurden nicht mit angegeben. Bei der Korngrößendarstellung von einer Orientierungskarte würde der statistische Fehlerbalken nur die Streuung der Korngrößen, die größer ist als der Mittelwert, widerspiegeln, nicht aber den Fehler der Messmethode und so die Trends der Kurven überschatten. Bei der Darstellung der Zwillingsdichte ist die Angabe eines statistischen Fehlers schwierig, da die Zwillingsdichte nicht pro Korn gezählt wird, sondern sich aus der Anzahl der Kristallite und Anzahl der Körner ergibt. Der systematische Fehler auf beiden Messwerten konnte nicht abgeschätzt werden. Allerdings gibt die Streuung der Messwerte bei Messwiederholungen einen Eindruck der Fehler auf die Messung. Dabei tragen Inhomogenitäten in der Probe und systematische Fehler durch den Messaufbau zu dem Fehler der Messung bei.

Konventionelle XRD-Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie an einem Bruker D 8 Discover Diffraktometer durchgeführt, um die Kristallitgröße und die Eigenspannung zu messen. Die gemessenen XRD-Profile wurden mit einem Matlab-Code ausgewertet. Reflexverbreiterungsanalyse basiert auf der Single-Line-Methode [150, 151]. Die Kristallitgröße wurde aus der Verbreiterung des (111) Reflexes bestimmt. Der (200) Reflex wurde auch analysiert und führte zu einer deutlich kleineren Kristallitgröße als der (111) Reflex. Da jedoch der (200) Reflex ein deutlich kleineres Signal-zu-Rausch-Verhältnis hatte, ist im Folgenden nur die Kristallitgröße aus dem (111) Reflex angegeben. Die Eigenspannung wurde nach der $\sin^2\psi$ -Methode aus den (311) und (331) Reflexen bestimmt (Abschnitt 2.1).

Zusätzlich wurden vergleichbare Proben in *in-situ* SXRD-Zugexperimenten an der Material Science Beamline der Swiss Light Source verformt [138,234]. Das Zugexperiment wurde bei Raumtemperatur und vergleichbaren Dehnungsraten durchgeführt. In diesem Experiment wurden die Proben in zwei Zyklen aus Belastung und Entlastung gedehnt, der erste bis zu einer maximalen Dehnung von 2% und anschließend der zweite Zyklus bis 3,8%. XRD-Profile wurden kontinuierlich während der Deformation unter 17,5 kV Synchrotron-Bestrahlung aufgenommen. Zum Vergleich mit den *ex-situ* Ergebnissen werden hier nur der Ausgangszustand sowie der Zustand nach dem ersten und zweiten Zyklus dargestellt (Probe ncPd 3). Die Auswertung der XRD-Profile erfolgte nach der CMWP-Methode [235], um die Korngrößenverteilung und die Zwillingshäufigkeit zu bestimmen. Der Beitrag der Zwillinge zum XRD-Profil ist ein von der Beugungsordnung abhängiger Anteil an der Verbreiterung durch die Korngröße. Wurde der Effekt der Zwillinge im Modell nicht berücksichtigt, resultierte die durch die Zwillinge verursachte Verbreiterung in einer kleineren Korngröße, da die Zwillingsstapelfehler dann als Grenzen detektiert werden, an denen Streuung stattfindet. Dieser Fall entspricht dann der ACOM-STEM-Kristallitgröße. Werden die Zwillinge berücksichtigt, ist der Größeneffekt reduziert. In diesem Fall entspricht die ermittelte Domänengröße der ACOM-STEM-Korngröße. Eine detaillierte Beschreibung ist in Ref. [138,234,236] zu finden.

5.1.3 Simulationen

MD-Simulationen wurden unter der Annahme von reinem nc Pd beschrieben durch das EAM-Potential durchgeführt [237]. Für alle Simulationen wurde der LAMMPS-MD-Code verwendet [238]. Die Ausgangsstruktur wurde mit der Voronoi-Tessellation-Methode erstellt [239]. Sie bestand aus 64 bzw. 36 Körnern mit einer mittleren Korngröße von 10 und 20 nm. Nach der Relaxation bei 300 K wurden jeweils in einem Probensatz der beiden Korngrößen 50% der Körner mit Zwillingsgrenzen mit einem mittleren Abstand von 4 nm beladen. Anschließend wurden die Proben bei 500 K eine Nano-Sekunde lang angelassen, um die Enthalpie zu verringern. Sukzessive uniaxiale Dehnungssimulation wurde mit einer Dehnrate von 10^8 s^{-1} durchgeführt. Die Entwicklung der Defekte während der Dehnung wurde mit einem Versetzungs-Extraktionsalgorithmus ermittelt [240]. Dieser ermöglichte die Bestimmung der Atome in Zwillingsgrenzen, dargestellt als Atomfläche aller Atome innerhalb der Zwillingsgrenzen normiert auf das Gesamtvolumen. Analyse und Visualisierungen wurden mit DXA [240] und OVITO [241] durchgeführt.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Pd Filme

Mit den gewählten Sputterparametern wurde die Eigenspannung minimiert und sie resultierten in kompakten Filmen mit hoher Reinheit [98]. Obwohl die Sputterparameter bei allen Probensätze gleich eingestellt wurden, führten kleine Schwankungen im Druck zu Probensätzen mit leicht unterschiedlichen Eigenspannungen und Zwillingsdichten. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die analysierten Proben und die verwendeten Methoden.

BF-TEM-Bilder der Ausgangsstruktur der Pd-Filme zeigen eine vergleichbare Mikrostruktur für Probe ncPd 1 und ncPd 2 (Abb 5.1). In Abbildung 5.2 ist die Mikrostruktur mit ACOM-STEM in Aufsicht und im Querschnitt zu sehen. Im Querschnitt ist die säulenartige Struktur in Wachstumsrichtung zu sehen, die typisch für sputter-abgeschiedene Proben ist. In der Aufsicht hingegen ist eine isotrope Struktur zu beobachten.

Tab. 5.1.: Überblick über die strukturellen Eigenschaften der drei in diesem Abschnitt verwendeten Probensätze, untersucht vor dem Zug mit verschiedenen Methoden.

*Bestimmt durch den Vergleich von Korngröße mit Kristallitgröße unter der Annahme, dass der Unterschied lediglich durch Zwillinge hervorgerufen wurde. Für weitere Details siehe 5.2.4

			Probensatz		
			ncPd 1	ncPd 2	ncPd 3
Kristallitgröße [nm]	Aufsicht	ACOM-STEM <i>in-situ</i> SXRD	23±13	24±15	17
	Wachstumsrichtung	ACOM-STEM CXRD (111) Reflex	34±35 68	43±23 61	
Korngröße [nm]	Aufsicht	ACOM-STEM DF-TEM <i>in-situ</i> SXRD	36±19	34±22 49	38
Zwillingsgrenzen pro Korn [-]		ACOM-STEM DF-TEM <i>in-situ</i> SXRD	1,3	1.1 0,005	1,2*
Eigenspannung [MPa]		CXRD	-47±25	16±25	
Mikrospannung [-]		CXRD	0,004	0,004	

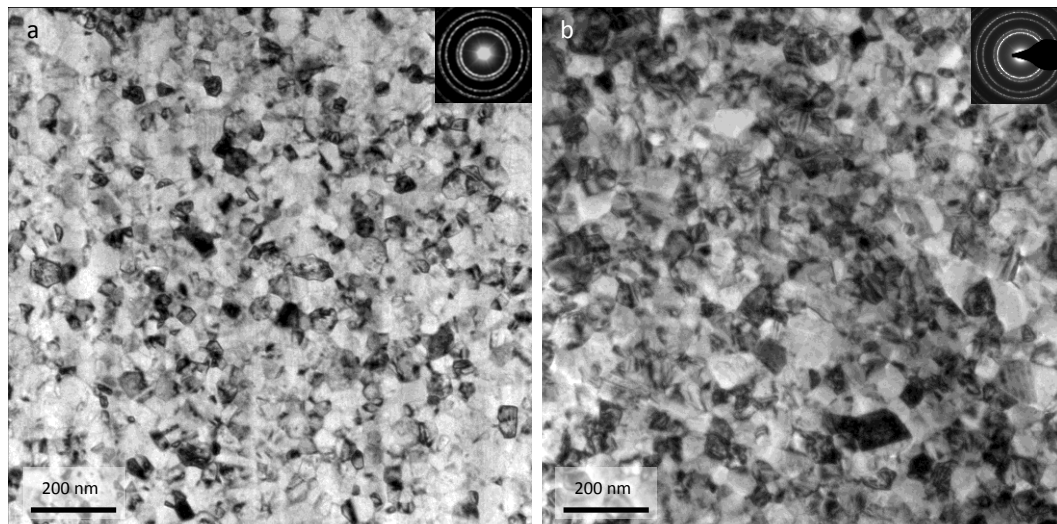


Abb. 5.1.: BF-TEM-Bilder der Ausgangsstruktur von ncPd 1 (a) und ncPd 2 (b) mit den korrespondierenden Beugungsmustern als Einsätze.

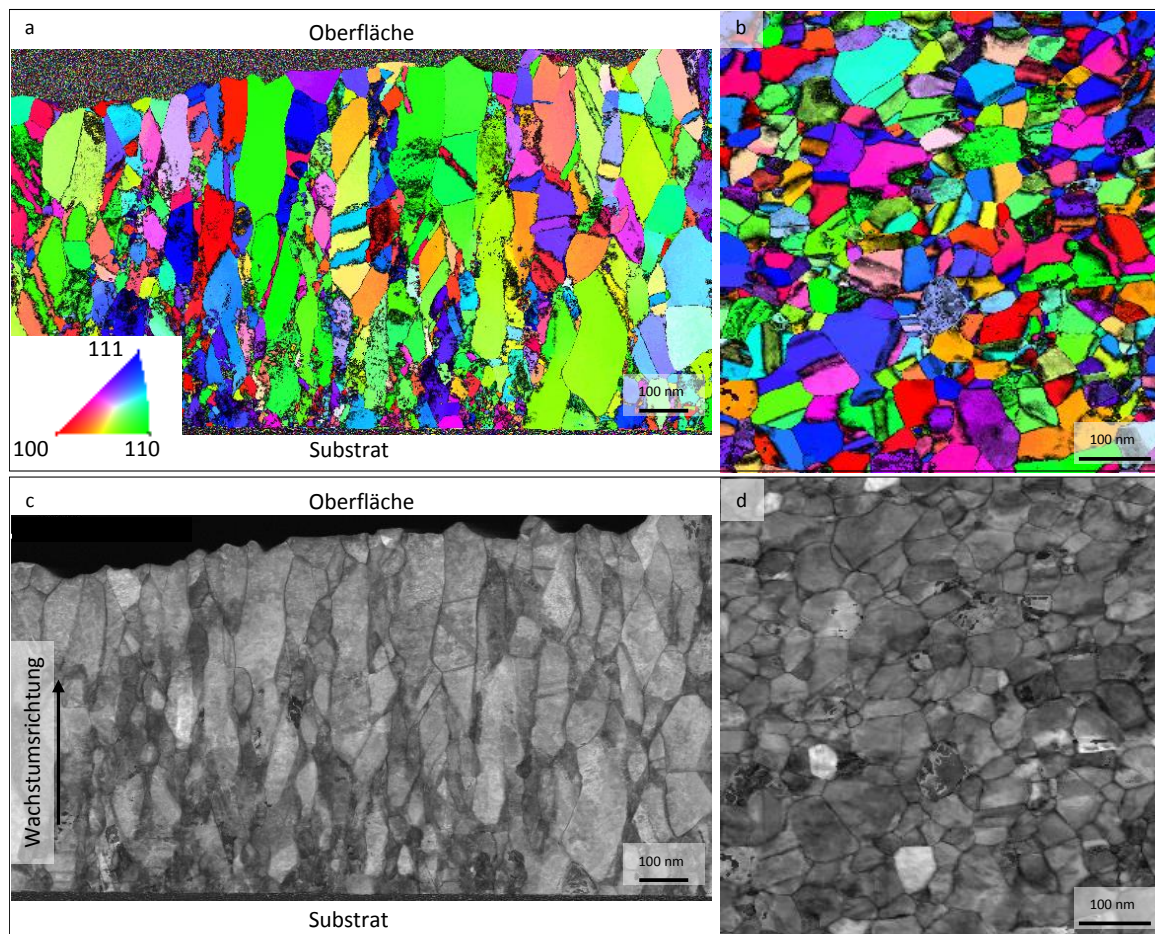


Abb. 5.2.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit von der Ausgangsstruktur: a) Im Querschnitt und b) in der Aufsicht (Einsatz zeigt die Farbkodierung). c) und d) sind die ACOM-STEM-Korrelationsindexkarten des Querschnitts und der Aufsicht.

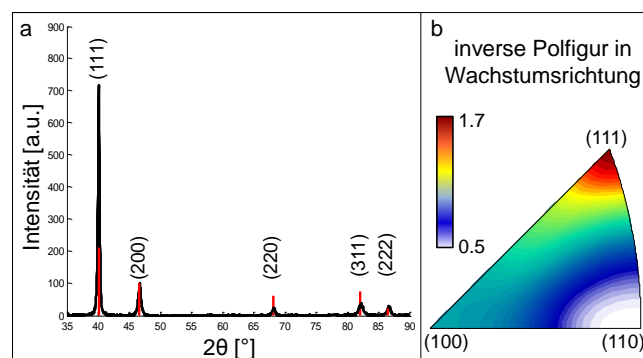


Abb. 5.3.: Orientierungsanalyse der Ausgangsstruktur der Pd-Filme. a) XRD-Beugungsprofil der Ausgangsstruktur von Probe ncPd 2 (schwarz) überlagert mit dem Standardprofil für Pd (rot) (normalisiert auf den (200) Reflex). b) Orientierungsdichtefunktion in der inversen Polfigur aus den ACOM-STEM-Daten in Wachstumsrichtung (ncPd 1). Farbchema mit der Orientierungsdichte von 0,5 (weiß) bis 1,7 (rot) ist mittig von der Abb. zu sehen.

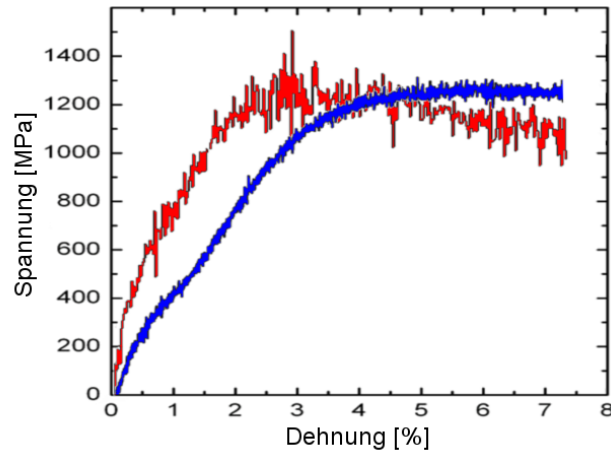


Abb. 5.4.: Spannungs-Dehnungsdiagramm für die Probensätze ncPd 1 (rot) und ncPd 2 (blau) [242].

Die CXRD-Analyse ergab ein erhöhtes Verhältnis der XRD-Intensitäten des (111) Reflexes gegenüber dem (200) Reflex von 9,8:1 für Probe ncPd 1 und 7:1 für Probe ncPd 2 im Vergleich zu 2,1:1 für ein isotropes Pd-Pulver (Abb. 5.3a). Dies zeigt eine $\langle 111 \rangle$ Textur in Wachstumsrichtung, die auch in der Orientierungsdichtefunktion in Wachstumsrichtung der ACOM-STEM-Daten sichtbar ist (Abb. 5.3b).

5.2.2 Spannungs-Dehnungskurve

Um die mechanischen Eigenschaften des Pd-Films, ohne das Kapton-Substrat zu ermitteln, muss die mechanische Eigenschaft des Kapton-Substrats berücksichtigt werden. Yu and Spaepen [102] wiesen nach, dass die an dem System angelegte Dehnung für den Metallfilm sowie das Kapton-Substrat gleich ist und die gemessene Kraft sich additiv aus beiden Schichten ergibt:

$$F_{\text{Pd}} = F_{\text{Pd+Kapton}} - F_{\text{Kapton}} \quad (5.1)$$

Daher wurden zahlreiche Kaptonfolien, die die gleichen Dimensionen hatten wie die späteren Metall-Kapton-Filme, unbeschichtet gezogen, gemittelt und jeweils von den eigentlichen Spannungs-Dehnungskurven der Metall-Kapton-Filme subtrahiert. Abb. 5.4 zeigt jeweils eine so ermittelten Spannungs-Dehnungskurve aus den Probensätze ncPd 1 und ncPd 2. Die Messungen am Kapton-Substrat alleine variieren jedoch merklich, möglicherweise auf Grund des Schneidens und Einspannens der Referenzproben in die Zugvorrichtung. Daher sind die Kurven eher qualitativ zu sehen. Beide Spannungs-Dehnungskurven von nc Pd zeigen eine vergleichbare maximale Reißfestigkeit von ungefähr 1200 MPa und sind damit um einen Faktor 4,5 fester als das grobkörnige Pendant mit 270 MPa [243]. Der Kurvenverlauf für beide Proben zeigt die Variation, die auf Grund von unterschiedlicher Haftung von Metallfilm auf Substrat sowie Mikrorisse durch lokale Dehnungsüberhöhung an z.B. Verunreinigungen möglich ist.

5.2.3 Korngrößenentwicklung

Die verschiedenen Charakterisierungstechniken führten zu unterschiedlichen Absolutwerten für die Korngröße. Jedoch sind die beobachteten Trends für alle Probensätze und für alle verwendeten Methoden vergleichbar. Die Entwicklung der Mikrostruktur von Probe ncPd 1 und ncPd 2 wurde mit ACOM-STEM untersucht. Orientierungs- und Kristallitgrenzkarten für 0%, 5% und 10% Dehnung sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die Korngröße wächst ohne offensichtliche Ausbildung einer bimodalen Verteilung und bevorzugten Wachstumsrichtung in der Aufsicht. Abb. 5.5a zeigt die quantitative Auswertung der

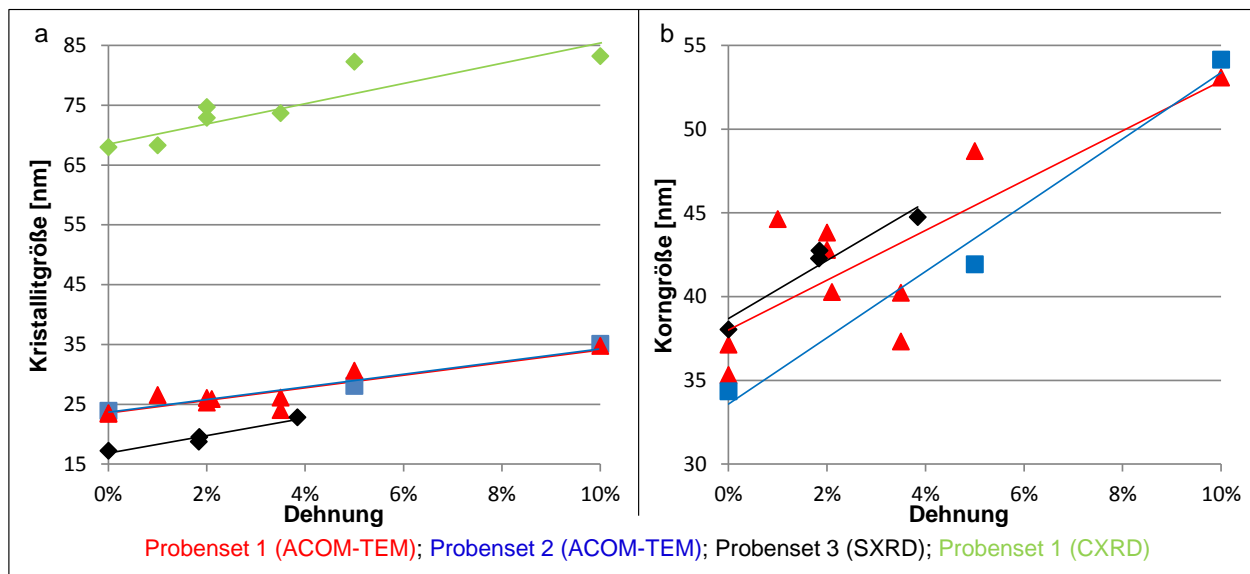


Abb. 5.5.: a) Kristallit- und b) Korngröße als Funktion von Dehnung basierend auf ACOM-STEM- (äquivalenter Aufsicht-Durchmesser) (ncPd 1: rot, ncPd 2: blau), CXRD- (Querschnitts-Durchmesser) (ncPd 1: grün) und SXR- (flächengewichteter Aufsicht-Durchmesser) (ncPd 3: schwarz) Analyse.

Kristallitgröße als Funktion der Dehnung für alle Probensätze und Analysemethoden. Unabhängig von der Methode und dem untersuchten Probensatz wurde ein Anstieg der Aufsicht-Kristallitgröße mit zunehmender Dehnung beobachtet, der zu einer um $\sim 45\%$ vergrößerten Kristallitgröße bei 10% Dehnung für Probensatz ncPd 1 und ncPd 2 führte. Dieser Trend wurde auch mit *in-situ* SXR am Probensatz ncPd 3 bestätigt. Auf der anderen Seite wuchs die Kristallitgröße in Querschnittsrichtung, beobachtet mit CXRD, lediglich um $\sim 22\%$. Der Vergleich der Kristallitgrößenentwicklung aus dem Querschnitt, beobachtet mit CXRD und der Aufsicht, beobachtet mit ACOM-STEM, deutet auf ein anisotropes Kristallitwachstum im Verhältnis 1:2 hin.

Durch die Untersuchung der Korngröße anstelle der Kristallitgröße, wird die Zwillingsaktivität vom Kornwachstum getrennt (Abb. 5.5b). Im Falle von Probensatz ncPd 1 ergab sich ein ähnlicher Trend für die Korngrößenentwicklung wie zuvor bei der Entwicklung der Kristallitgröße. Nicht so bei Probensatz ncPd 2, der mit $\sim 58\%$ Kornwachstum deutlich ausgeprägter war. Der Unterschied ist auf die im nächsten Abschnitt beschriebene Zwillingsaktivität der beiden Probensätze zurückzuführen.

5.2.4 Entwicklung der Zwillingsdichte

Die Zwillingsaktivität wurde mit ACOM-STEM, SXR und MD-Simulation analysiert. Um die Entwicklung der Zwillingsdichte zu verstehen, spielte die Maßeinheit eine große Rolle. Wurde die Entwicklung der Zwillingsdichte in Zwillingskristalliten pro Fläche dargestellt, zeigten alle Probensätze mit Zunahme der Dehnung eine Abnahme der Zwillingsdichte. Bei Probensatz ncPd 1 nahm die Zwillingsdichte um 82% und bei Probensatz ncPd 2 um 50% vom Ausgangszustand zu 10% Dehnung ab (Abb. 5.6a). Jedoch vermischt diese Metrik die Veränderungen der Korngröße mit der Zwillingsaktivität. Um die Entwicklung der Zwillingsdichte vom Kornwachstum zu separieren, bietet sich die Einheit Zwillingsgrenzen pro Korn an (Abb. 5.6b). In dieser Metrik zeigen beide Probensätze ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Während die Zwillingsgrenzen pro Korn bei Probensatz ncPd 1 mit zunehmender Dehnung um 26% abnahm, nahmen sie bei Probensatz ncPd 2 um 22% bei 10% Dehnung zu. Die Zwillingsgrenzen pro Korn für den Ausgangszustand des Probensatzes ncPd 1 scheint daher nicht zum allgemeinen Trend zu passen.

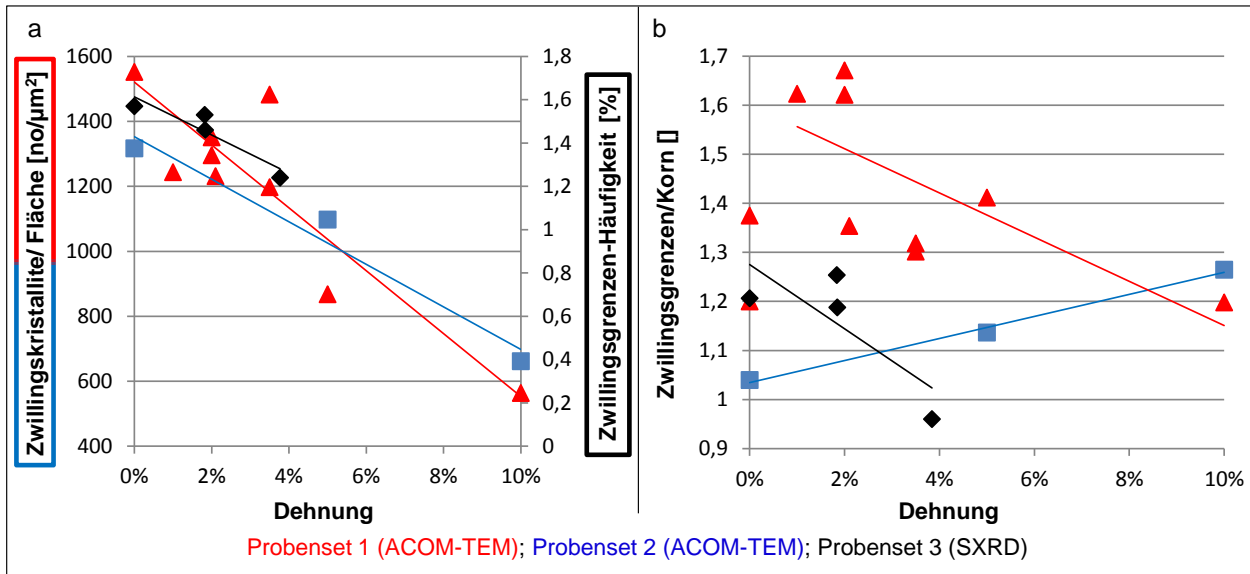


Abb. 5.6.: a) Zwillingskristallite pro Fläche als Funktion der Dehnung basierend auf der ACOM-STEM-Auswertung (ncPd 1: rot, ncPd 2: blau) und Häufigkeit der Zwillingsgrenzen (f_{Zwilling}) als Funktion von Dehnung basierend auf der SXR-D-Auswertung (ncPd 3: schwarz). b) Zwillingsgrenzen pro Korn als Funktion der Dehnung basierend auf der ACOM-STEM- (ncPd 1: rot, ncPd 2: blau) und SXR-D-Auswertung (ncPd 3: schwarz).

Im Gegensatz zu allen anderen Proben des Probensatzes ncPd 1 wurden die TEM-Proben des Ausgangszustandes vom Ende der Probenstreifen, das zum Einklemmen der Proben für den mechanischen Test diente, entnommen. Obwohl das Sputtern unter kontinuierlicher Rotation des Substrates durchgeführt wurde, besteht möglicherweise ein Unterschied zwischen der Mikrostruktur am Rand und in der Mitte der Probe. Daher ist die Korngröße und Zwillingsdichte für den Ausgangszustand des Probensatzes ncPd 1 in der Analyse der Trends nicht berücksichtigt.

Die Anzahl von Zwillingsgrenzen pro Korn in beiden Probensätzen ncPd 1 und ncPd 2 näherte sich bei 10% Dehnung trotz des unterschiedlichen Ausgangszustandes einem ähnlichen Wert an. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Zwillingsdichte während der Dehnung zu einem Gleichgewichtszustand tendiert.

Die Trends der abnehmenden Zwillingsdichte pro Fläche, die sich aus den ACOM-STEM-Daten ergaben, wurden auch am Probensatz ncPd 3 mit *in-situ* SXR-D und anschließender XRD-Linienprofilanalyse beobachtet (Abb. 5.6a). Jedoch ist die Maßeinheit hier die Häufigkeit der Zwillingsgrenzen. Sie beschreibt die mittlere Wahrscheinlichkeit in Prozent, dass eine Gitterebene innerhalb des Ensembles aus (111) Ebenen eine Zwillingsebene ist und ist eine rein statistische Analyse, entwickelt für Einkristalle mit zufällig verteilten Zwillingsgrenzen. Zum Beispiel bedeutet hier die anfängliche Häufigkeit der Zwillingsgrenzen von $f_{\text{Zwilling}}(0\%) = 1,57\%$, dass im Mittel jede 67. (111) Gitterebene eine Zwillingsebene ist. Das entspricht einem Abstand zwischen zwei Zwillingsgrenzen von ungefähr 15 nm für (111) Zwillinge in Pd. Es ist bekannt, dass die Häufigkeit von Zwillingsgrenzen aus XRD Daten die Anzahl von Zwillingsdichten überschätzt, besonders wenn die Zwillingsgrenzen nahe des Kornzentrums liegen [244–246], was hier bei Wachstumszwillingen in der Ausgangsstruktur vorzugsweise der Fall ist (Abb. 3.12d). Dementsprechend ist ein direkter Vergleich des Zwillingsabstandes mit den ACOM-STEM Daten nur bedingt möglich. Als alternativer Ansatz für den Vergleich von SXR-D und ACOM-STEM bot sich das Verhältnis von Korngröße und Kristallitgröße an, um die Zwillingsgrenzen pro Korn abzuschätzen. Es konnte als

$$\frac{\text{Zwillingsgrenzen}}{\text{Korn}} \approx \frac{\text{Korngröße}}{\text{Kristallitgröße}} - 1 \quad (5.2)$$

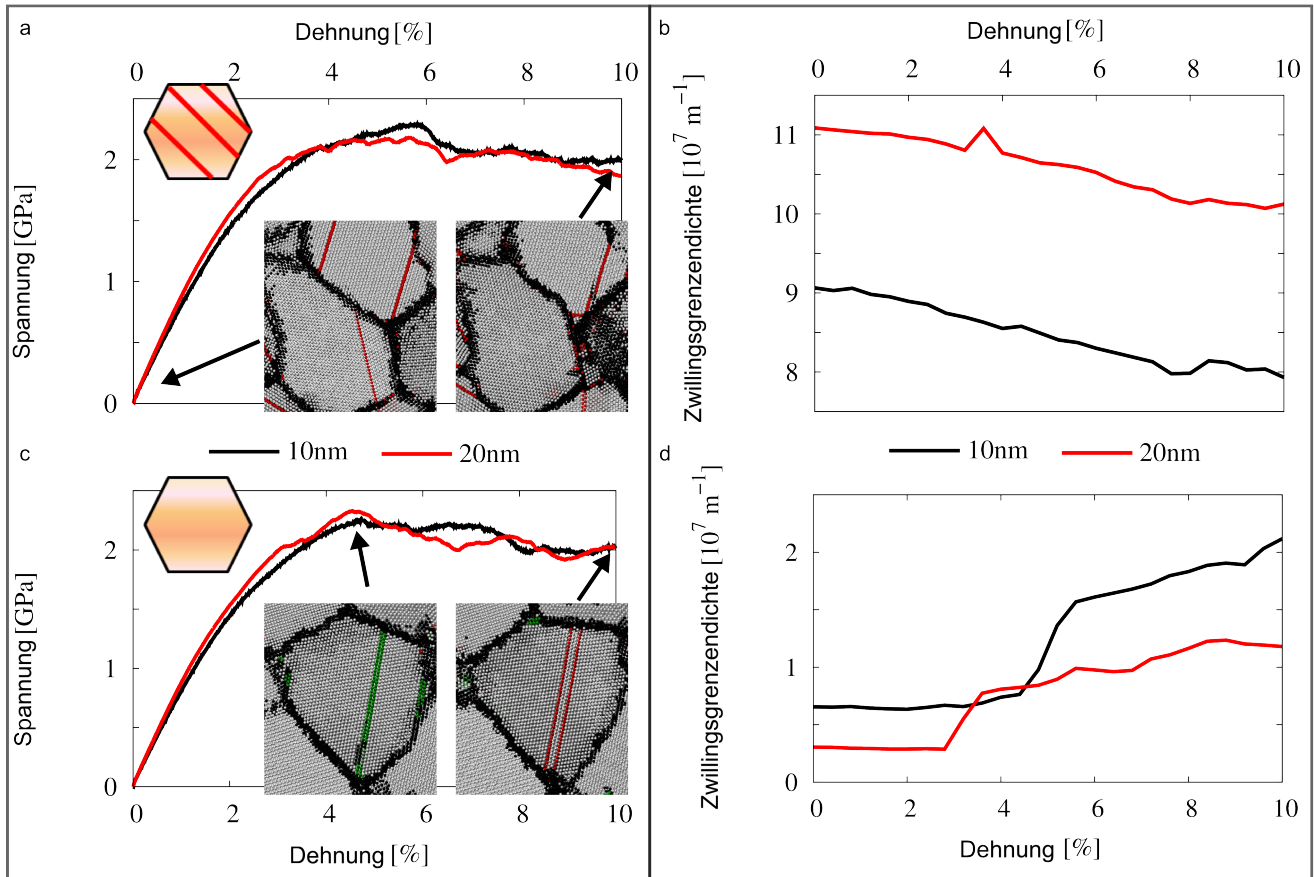


Abb. 5.7.: Spannungs-Dehnungs-Kurven und Entwicklung der Zwillingsdichte als Funktion der Dehnung für die Korngrößen 10 und 20 nm basierend auf MD-Simulationen. Zwei verschiedene Mikrostrukturen werden verglichen: a) und b) zeigen die Daten für Kornstrukturen, die anfänglich mit Zwillingen beladen wurden (50% der Körner sind beladen) und c) und d) zeigen Daten von Strukturen ohne Zwillinge vor dem Zugexperiment. Die Momentaufnahmen zeigen repräsentative Querschnitte der Mikrostruktur zu verschiedenen Dehnungszuständen. Atome an den Korngrenzen sind mit schwarz dargestellt, Atome in einem Stapelfehler mit grün und Atome in einer Zwillingsgrenze mit rot.

angenähert werden. Basierend auf den SXR-Daten führte dies zu 1,2 Zwillingsgrenzen pro Korn. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Werten der ACOM-STEM-Auswertung. Die Häufigkeit der Zwillingsgrenzen aus den SXR-Daten nahm von $f_{\text{Zwilling}}(0\%) = 1,57\%$ auf $f_{\text{Zwilling}}(3,8\%) = 1,24\%$ während 3,8% Dehnung ab (Abb. 5.6a) und die resultierenden Werte für die Zwillingsgrenzen pro Korn sind in guter Übereinstimmung mit dem Trend, der sich aus den ACOM-STEM-Daten ergab (Abb. 5.6b).

Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen wurden MD-Simulationen durchgeführt, um die Zwillingsentwicklung während eines Zugexperimentes, ausgehend von verschiedenen Startkonfigurationen, zu beleuchten. Abb. 5.7 zeigt die Spannungs-Dehnungskurve sowie die korrespondierende Entwicklung der Zwillingsdichte für vier verschiedene Fälle, zwei Zwillingsdichten und zwei Korngrößen. Von der hohen Zwillingsdichte ausgehend (Wachstumswillinge), nahm sie mit zunehmender Dehnung ab (Abb. 5.7a, b). In den repräsentativen Querschnitten bei verschiedenen Zugzuständen ist gezeigt, wie die Zwillingsgrenzen (dargestellt in rot) aus der Mikrostruktur verschwanden. Dieser Prozess fand durch Partialversetzungen statt, die an Zwillingsgrenzen entstanden und diese sukzessiv bewegen (nicht gezeigt). Im Gegensatz dazu zeigte die Probe mit anfänglich keinen Zwillingen einen Anstieg der Zwillingsdichte mit zunehmender Dehnung (Abb. 5.7c, d). In diesem Fall entstanden Zwillinge während der

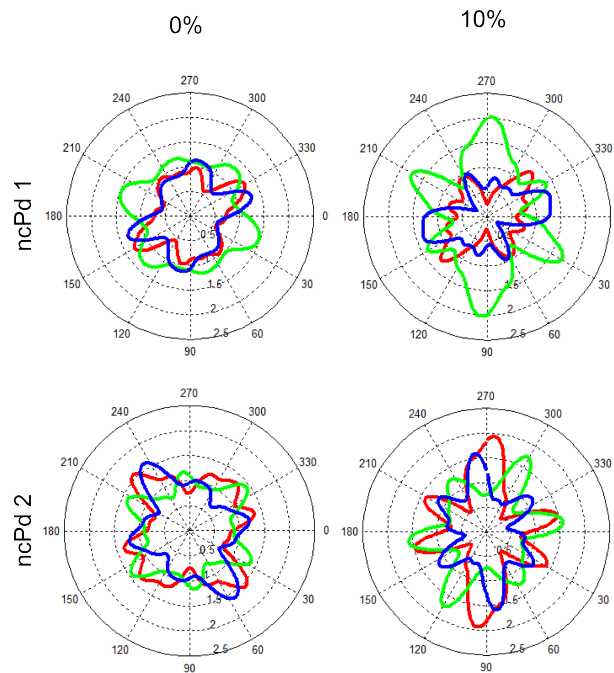


Abb. 5.8.: Vergleich der Textur vom Ausgangszustand (0%) zu 10% Dehnung für die Proben-sätze ncPd 1 und ncPd 2 (rot=[100]; grün=[110]; blau=[111]).

angelegten Spannung durch Partialversetzungen, die von den Korngrenzen ins Korn wanderten, Stapel-fehler produzierten und schließlich zu Zwillingsembryos führten. Diese Trends waren unabhängig von den zwei untersuchten Korngrößen.

5.2.5 Entwicklung der Textur

Mit der Zwillingsentwicklung geht eine leichte Texturentwicklung einher, die auch durch Versetzun-gen getragen wird. Abb. 5.8 stellt die Textur in Aufsicht für den Ausgangszustand dem Zustand bei 10% Dehnung für die Probensätze ncPd 1 und ncPd 2 gegenüber. In beiden Probensätzen ist bereits im Ausgangszustand eine Textur mit 6-zähliger-Symmetrie für die Orientierungen [110] und [111] zu erkennen. Diese 6-zählige-Symmetrie ist in beiden Probensätzen für die Orientierung [110] bei 10% Dehnung deutlich stärker ausgeprägt.

5.3 Diskussion

Anhand von *ex-situ* ACOM-STEM und XRD-Zugexperimenten wurde die Kornveränderung von nc Pd-Filmen analysiert. Bei dem *ex-situ* Experiment kamen zwei Probensätze (ncPd 1 und ncPd 2) zum Ein-satz, die mit TEM und CXRD untersucht wurden. Ein dritter Probensatz (ncPd 3) wurde in Zyklen von Be- und Entlastung *in-situ* mit SXRD untersucht. Zur Vergleichbarkeit mit den *ex-situ* Ergebnissen, sind von den *in-situ* Daten jeweils nur die entlasteten Zustände dargestellt. Beide Herangehensweisen führten zu qualitativ guter Übereinstimmung. In allen drei Probensätzen konnte Kornwachstum mit zunehmen-der Dehnung beobachtet werden. Mit ACOM-STEM sowie SXRD konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Kristallitgröße- sondern auch die Korngröße mit der Dehnung zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die angelegte Spannung zusätzlich zur Zwillingsaktivität über Korngrenzbewegung kompen-siert wurde. Das beobachtete Kornwachstum ist in Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten *in-situ* XRD-Messungen am gleichen nc Pd-Materialsystem [234], aber steht im Gegensatz zu Experimenten an mit Elektronenstrahl abgeschiedenen Pd-Proben, bei denen bis 4% Dehnung kein Kornwachstum

beobachtet wurde [247]. Jedoch verglichen die gleichen Autoren die Mikrostrukturen von Proben, die mit Magnetron-Sputtern und mit Elektronenstrahlabscheidung hergestellt wurden und fanden eine deutlich höhere Zwillingsdichte in mit Elektronenstrahl abgeschiedenen nc Pd-Proben [88]. Dies, sowie eine leicht andere Reinheit, könnte die Korngrenzmobilität verändert und somit zu einem anderen Kornwachstumsverhalten von Magnetron-gesputterten und mit Elektronenstrahl abgeschiedenen nc Pd-Proben führen.

Der Vergleich von *ex-situ* mit *in-situ* Analyse zeigt, dass die quantitative *ex-situ* Auswertung der Korngröße von ACOM-STEM-Daten zu verschiedenen Dehnungszuständen möglich ist, da die nc Mikrostruktur bei Magnetron-gesputterten nc Pd-Proben ausreichend homogen ist.

Basierend auf XRD-Analysen der unverformten Stellen der Zugproben vor und nach 12 Wochen, die keine signifikanten Veränderungen der Korngröße zeigten, konnte Kornwachstum als Folge von Alterung bei Raumtemperatur als Beitrag bei der Auswertung ausgeschlossen werden.

Verzwilligung ist eine andere Art der plastischen Verformung, die hauptsächlich bei kfz Metallen mit geringer Stapelfehlerenergie beobachtet wird. Jedoch tritt die Verzwilligung auch bei kfz Metallen auf, wenn sie unter extremen Bedingungen, wie z.B. Kryotemperatur, Stoßbeanspruchung oder große Dehnung, verformt werden [10]. Die große Stapelfehlerenergie von Pd (169 mJ/m^2 [82]) sollte zu einer geringen Anzahl von Zwillingen führen. Jedoch haben die ACOM-STEM-Analysen ergeben, dass das hier untersuchte nc Pd-System bereits 1,3 (ncPd 1) bzw. 1,1 (ncPd 2) Wachstumszwillinge pro Korn aufwies. Die hohe Dichte von Zwillingen wurde mit klassischen DF-TEM-Auswertungen nicht beobachtet (siehe Abschnitt 3.5) [88].

Die beiden Probensätze, die hier im Detail untersucht wurden, zeigten unterschiedliche Ausgangsmikrostrukturen: Die Proben mit leichter Druck-Eigenspannung besaßen eine höhere Zwillingsdichte im Vergleich zu den Proben, die eine leichte Zug-Eigenspannung aufwiesen (Tabelle 5.1). Die größere Zwillingsdichte hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Spannungs-Dehnungskurve (Abb. 5.4). Dies passt zu MD-Simulationen, die nach Hinzufügen von Zwillingsgrenzen bei 50% der Körner keinen signifikanten Unterschied in der Spannungs-Dehnungskurve zeigten (Abb. 5.7a, c). Jedoch beobachteten Stukowski *et al.* durch Zwillinge ein in der Festigkeit vermindertes Pd gegenüber Pd ohne Zwillinge [82]. Die Simulationen von Stukowski *et al.* und die hier gezeigten Simulationen von Jonathan Schäfer unterscheiden sich in zwei Punkten. In der Untersuchung von Stukowski *et al.* wurden alle Körner mit Zwillingen beladen und es wurde eine symmetrische Kornform angenommen, die korngrenzgetriebene Prozesse unterdrückt. Weiterführende Simulationen von Jonathan Schäfer, bei denen alle Körner mit Zwillingen beladen wurden, zeigten auch ein in der Festigkeit vermindertes Pd. Experimente und Simulationen zeigten weiterhin, dass sich das Pd von Beobachtungen an Cu unterscheidet, da Cu seine Festigkeit mit Zwillingen steigerte [82, 248, 249]. Der Unterschied zwischen Cu und Pd kann durch die unterschiedlichen Entstehungsorte der Partialversetzungen erklärt werden: Im Falle von nanoverzwilligtem Cu entstehen Partialversetzungen an Korngrenzen auf Ebenen mit dem höchsten Schmid-Faktor. Die zufällig orientierten Zwillingsgrenzen können dann als Barrieren für Versetzungsbewegung dienen. Im nanoverzwilligten Pd entstehen Partialversetzungen hauptsächlich an Zwillingsgrenzen. Diese Zwillingsgrenzen agieren dann als Entstehungsort und verhindern die sukzessive Versetzungsbewegung auf Zwillingsebenen nicht [82]. Die bevorzugte Entstehung von Partialversetzungen auf Zwillingsebenen ist konsistent mit der in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklung der Zwillingsdichte, bei der, ausgehend von einer hohen Anfangszwillingsdichte, eine Auflösung von Zwillingsgrenzen zu beobachten ist.

Die durchgeführten Experimente und Simulationen konnten zeigen, dass Zwillingsaktivität als Folge von Partialversetzungen zur Kompensation der angelegten Spannung beiträgt. Die Aktivität von Partialversetzungen äußerte sich direkt in der Entwicklung einer Textur wie sie in Abb. 5.8 dargestellt ist und auch von Lohmiller *et al.* an vergleichbaren Filmen mit XRD beobachtet wurde [152]. Abb. 5.9 zeigt zwei im Wettbewerb stehende Prozesse, die während der Verformung greifen. Im Fall einer hohen Dichte an Wachstumszwillingen entstehen Partialversetzungen hauptsächlich an Zwillingsgrenzen, die

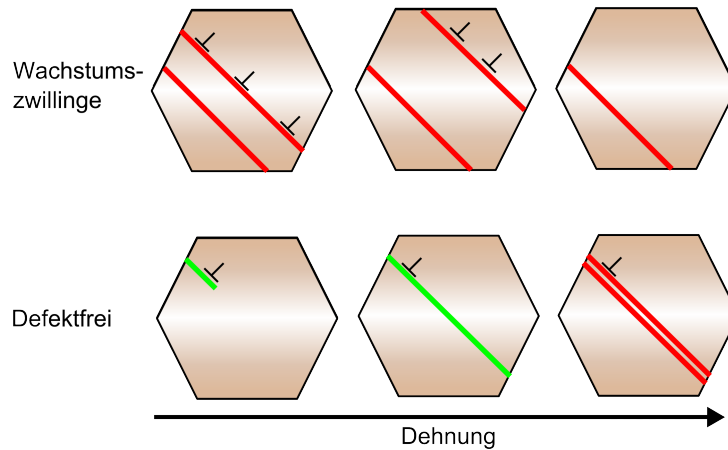


Abb. 5.9.: Model der Deformationswege: Sind Wachstumszwillinge im Ausgangszustand vorhanden, entstehen Partialversetzungen an Zwillingsgrenzen und führen zur Bewegung von Zwillingsgrenzen aus dem Korn heraus. Sind die Körner im Ausgangszustand Defekt-frei entstehen Partialversetzungen an Korngrenzen und wandern in das Korn, wo sie Stapelfehler und letztlich Zwillingsfehler durch sukzessive Entstehung weiterer Partialversetzungen erzeugen können.

zu einer Bewegung und schließlich zu einer Reduktion der Zwillingsgrenzen führen [250]. Sind keine Zwillinge vorhanden, müssen Partialversetzungen von Korngrenzen in das defektfreie Korn wandern, die möglicherweise zu Stapelfehlern führen und anschließend zu einzelnen Zwillingen durch sukzessive Partialversetzungsbewegung [72, 251]. Vermutlich führen die beiden im Wettbewerb stehenden Prozesse von Entstehung und Auslöschung der Zwillingsgrenzen während der Dehnung konsequenterweise zu einem Gleichgewichtszustand der Zwillingsdichte. Dies ist ansatzweise im Experiment zu sehen, bei dem die Probensätze ncPd 1 und ncPd 2 bei 10% Dehnung einen ähnlich hohen Wert der Zwillingsdichten annehmen. In der Simulation, bei der die Differenz der anfänglichen Zwillingsdichten deutlich größer war als im Experiment, wird solch ein Gleichgewichtszustand bis 10% Dehnung nicht beobachtet.

Zwillingsentstehung und -auslöschung wurden in zahlreichen Veröffentlichungen bereits berichtet. Zwillingsentstehung wurde bei Cu mit einer geringen Stapelfehlerenergie [252], Al mit einer hohen Stapelfehlerenergie [253] und bei der NiFe-Legierung [254] beobachtet. Auf der anderen Seite wurde auch Zwillingsauslöschung bei Cu [255], Al [256] und für NiFe [257] beobachtet. Es wurde vermutet, dass Zwillingsentstehung und -auslöschung parallel an unterschiedlichen Stellen im Material auftreten können, jedoch im Mittel eines von beidem abhängig von der Korngröße überwiegt [258]. In den hier vorgestellten Simulationen von zwei Korngrößen konnte keine Korrelation zwischen Korngröße und Zwillingsaktivität festgestellt werden. Jedoch wurde eine Abhängigkeit von der anfänglichen Zwillingsdichte nachgewiesen.

Die Simulationen von Jonathan Schäfer zeigten, dass Versetzungs-Plastizität in nc Pd aktiv ist und als Folge dessen Zwillingsaktivität im Experiment zu beobachten war. Carlton *et al.* schätzten die Versetzungen mit

$$N = \frac{d\epsilon_{\text{Korn}}}{b} \quad (5.3)$$

ab, die für eine rein versetzungsbasierte Plastizität notwendig sind [259]. Dabei steht d für die Korngröße, ϵ_{Korn} für die Dehnung im Korn, hier mit 4% angenommen und b dem Burger Vektor, hier für das Gleitsystem $\{111\}$ und $\langle 110 \rangle$ angenommen. Mit diesen Annahmen ergeben sich im Mittel 6,1 Versetzungen pro Korn. Experimentell konnten Lohmiller *et al.* für vergleichbare Proben zeigen, dass die Versetzungsdichte im mikroplastischen Bereich ab 0,3-0,4% angelegter Dehnung ansteigt [138, 234]. Weiterhin berichteten Lohmiller *et al.* über eine Versetzungsdichte von $\rho = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/nm}^2$ bei 0%

Dehnung und $6 \cdot 10^{-3} \text{ 1/nm}^2$ bei 4% Dehnung. Dies entspricht einem mittleren Abstand zwischen den Versetzungen von ungefähr 17 nm (0%) und 13 nm (4%) bzw. ungefähr 2 (0%) und 3 (4%) Versetzungen pro Korn für eine Korngröße von 35 nm (0%) und 41 nm (4%). Diese Versetzungsaktivität kann die Zwillingsbewegung erklären, die zu den mit ACOM-STEM beobachteten Veränderungen der Zwillingsdichte führten. Jedoch zeigten Carltons Abschätzungen, dass die zu einer rein versetzungsbasierten Deformation notwendigen Versetzungen deutlich mehr sind, als die im Experiment bestimmte Anzahl. Der Unterschied deutet auf korngrenzbasierte Deformationsmechanismen hin, um die nicht von der Versetzungs- bzw. Zwillingsaktivität getragene Verformung zu erklären. Lohmiller *et al.* berichteten bereits von anderen Mechanismen wie Korngrenzscheren und -gleiten, die zu zusätzlicher Verformung führen [138,234].



6 *In-situ* TEM-Zugexperimente am nc Pd-Au System

In diesem Abschnitt wird die Kombination aus ACOM-STEM mit *in-situ* Zugverformung im TEM anhand von nc Au vorgestellt, die auf drei weitere nc Pd/nc AuPd-Experimente angewendet wurde. Damit wird in diesem Abschnitt das Hauptziel dieser Arbeit, die Deformationsmechanismen von nc Materialien am Beispiel des AuPd-Systems zu untersuchen, verfolgt. Mit Variation der Stapelfehlerenergie durch Variation der AuPd-Legierung werden veränderte Deformationsmechanismen bzw. eine unterschiedlich starke Ausprägung der Mechanismen erwartet. Anhand der hier in dieser Arbeit entwickelten Auswertemöglichkeiten von ACOM-STEM-Daten aus *in-situ* TEM Zugserien, die im ersten der vier Abschnitte ausführlich beschrieben werden, wird im Folgenden auf vorhandene Ausprägungen der Deformationsmechanismen eingegangen. Die Kombination aus *in-situ* Zugexperimenten und ACOM-STEM stellt auf der einen Seite eine experimentelle Herausforderung dar und bietet andererseits die Chance, die Deformation von nc Metallen lokal zu verfolgen. ACOM-STEM kann dabei einen entscheidenden Zugewinn erbringen, wie zum Beispiel die Analyse von Kornrotation. Dies wird besonders deutlich im Vergleich zu *in-situ* BF/DF-TEM- oder HRTEM-Messungen, wie sie typischerweise in der Literatur angewendet wurden. Neben dem Zugewinn an Informationen von *in-situ* gegenüber *ex-situ* Zugexperimenten besteht *in-situ* auch kein Problem mit Inhomogenitäten in der Probe, da ein und die selbe Probenstelle im Zugverlauf nachverfolgt wird.

Jedes dieser insgesamt vier *in-situ* Experimente am AuPd-System ist in einen Experiment- und Ergebnisteil gegliedert, wobei die Experimentalteile lediglich die Änderungen zu der im nc Au-Kapitel vorgestellten Methode beinhalten. Die Unterabschnitte schließen zusätzlich mit einem Fazit. Abschließend werden die Ergebnisse der Unterabschnitte diskutiert und miteinander verglichen.

6.1 *In-situ* TEM-Zugexperiment an nc Au mit Herausstellung der methodischen Möglichkeiten

Anhand von nc Au-Dünnschichten werden die Möglichkeiten der Datenauswertung von ACOM-STEM-Daten aus *in-situ* Zugexperimenten vorgestellt und auf einzelne Herausforderungen eingegangen. Nc Materialien an sich benötigen mit abnehmender Korngröße ausgefeiltere Analysemethoden. Dünnschichten, wie sie für die TEM benötigt werden, bergen darüber hinaus besondere Herausforderungen. Deformationen, wie Verbiegung und Verdrehung des Films können vor dem Zugexperiment im REM detektiert werden. Im TEM hingegen ist die Detektion der Verbiegung auf Grund der TEM-Projektion auf 2D üblicherweise nur über eine Probenkipfung möglich. Wie im Folgenden beschrieben weist ACOM-STEM eine neue Möglichkeit der Detektion auf. Damit einher geht eine insgesamt zuverlässigere Analyse der beobachteten Ereignisse.

Im Folgenden wird die Entwicklung der Korngrößen und Zwillingsdichte sowie die Kornrotation auf einer lokalen und globalen Ebene untersucht. Global bedeutet dabei die gemittelte Information gewonnen aus dem Ensemble an erkannten Körnern innerhalb einer Orientierungskarte. Lokal bezeichnet die Entwicklung von einzelnen ausgewählten und nachverfolgten Körnern.

Dieser Abschnitt entspricht größtenteils dem Inhalt aus den Veröffentlichungen von Kobler *et al.* [202, 260]. Erweitert ist dieser Abschnitt durch Simulationen von Jonathan Schäfer.

6.1.1 Material und Methode

Material

Au-Dünnsfilme wurden mit HF Magnetron-Sputtern unter Verwendung eines Targets mit 2" Durchmesser und 99,99% Reinheit abgeschieden. Als Substrat wurde frisch gespaltenes Mica verwendet, dass mit einem nominell 20 nm dicken Kohlefilm (Cressington „carbon coater 108 carbon/A“) beschichtet wurde. Das Substrat wurde anschließend in die Sputterkammer transferiert und mit Au in 5 Zyklen für jeweils 36,68 s bei 60 W Leistung und einem Ar-Sputterdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar beschichtet. Die Sputterparameter wurden so gewählt, dass die Eigenspannung und Texturentwicklung im Film minimal ist [98, 139]. Jedoch zeigen die Filme weiterhin {111} Textur in Wachstumsrichtung, wie es für gesputterte Metalle

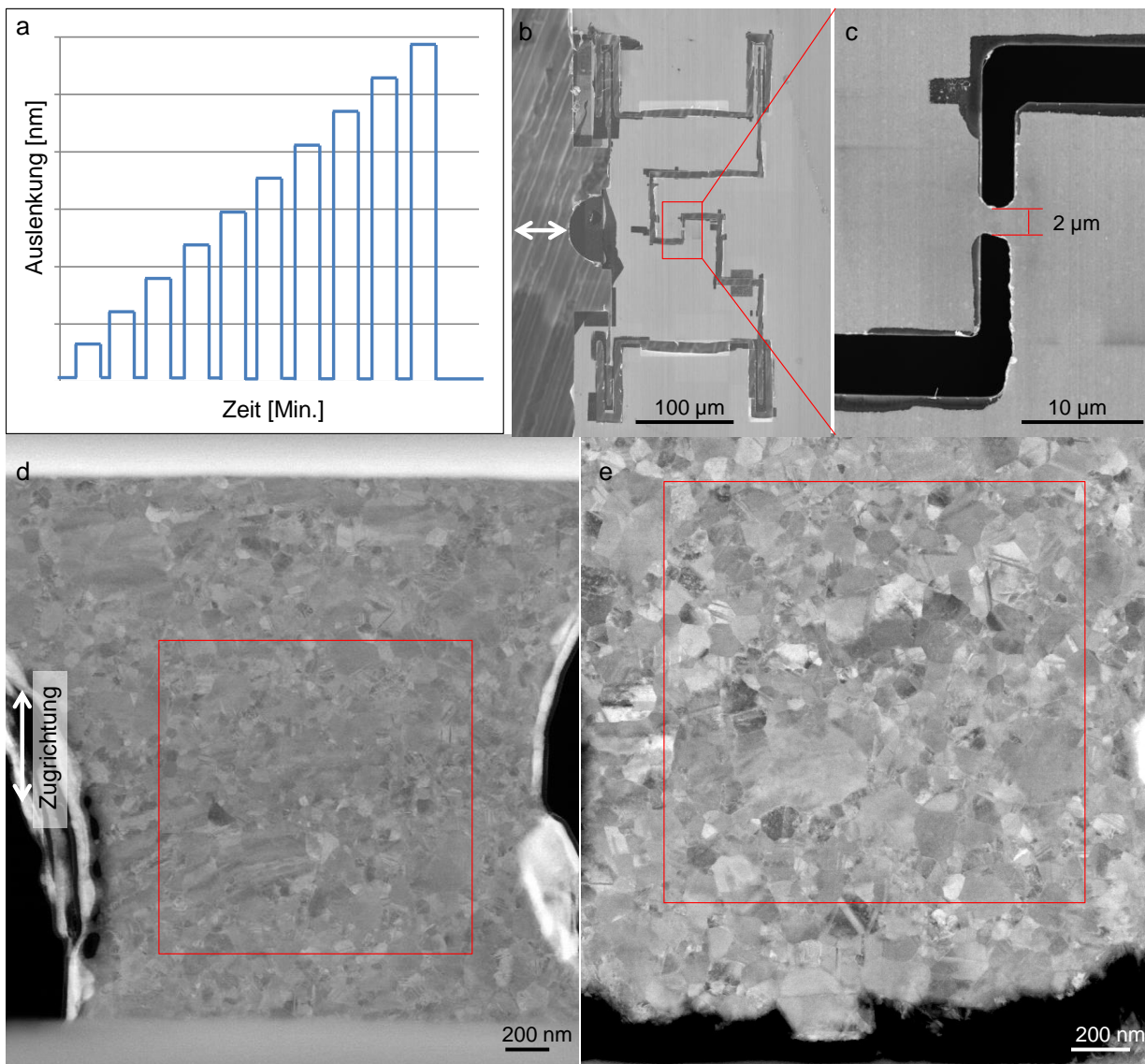


Abb. 6.1.: a) Schemadiagramm der Auslenkung gegen Zeit des durchgeführten Zugexperimentes. b) PTP mit dem C/Au-Dünnsfilm. Das Federsystem des PTP-Chips wurde mit der FIB freigeschnitten. c) Vergrößertes Bild der Zugzone mit einer bikonkaven Zugprobe (schmalste Breite: $\sim 2 \mu\text{m}$). d) μp -STEM-Bild der Probe im Ausgangszustand. Das rote Quadrat deutet die Fläche an, die im Zugverlauf mit ACOM-STEM nachverfolgt wurde. e) μp -STEM Bild der Probe nach Zerreißen.

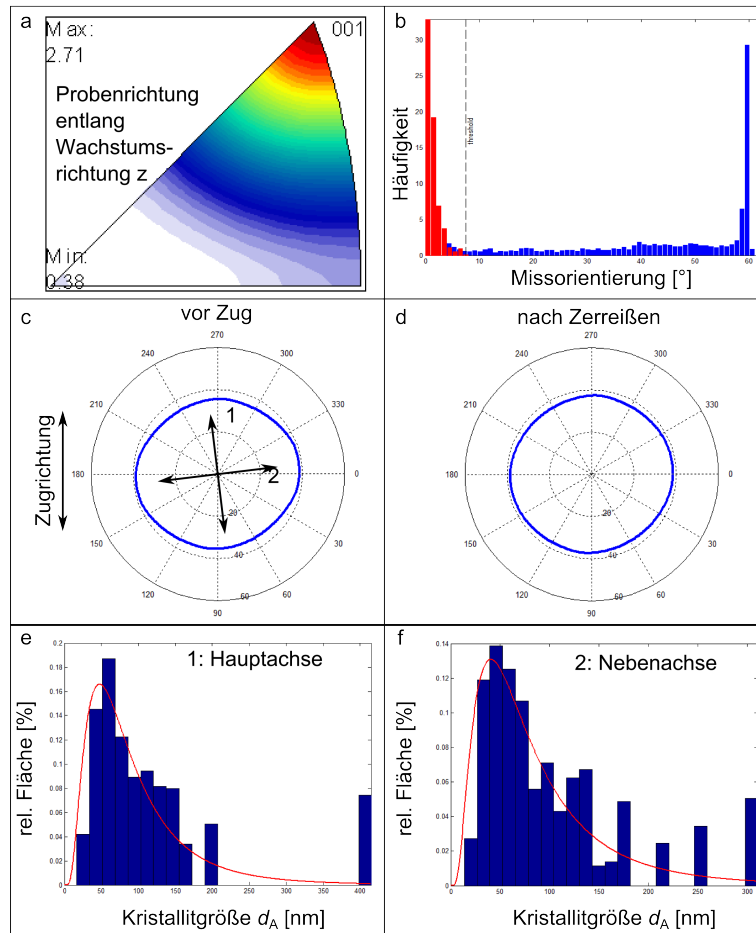


Abb. 6.2.: a) Orientierungsdichte in Probenrichtung z entlang des Elektronenstrahls und Wachstumsrichtung (Farbcode: rot = max. Dichte; weiß = min. Dichte). b) Missorientierung-Histogramm der Kristallite. Rot zeigt die Missorientierung innerhalb der Kristallite (intragranular) und blau den Missorientierungswinkel zwischen den Kristalliten (intergranular). c, d) Gemittelte Durchmesser der Kristallitellipsen als Funktion der x-y-Probenrichtung für den Ausgangszustand (c) und nach dem Zerreißen des Films (d) (siehe Anhang A.3.1). e, f) Flächengetriggerte Histogramme der Kristallitgröße entlang der großen (e) und kleinen (f) Hauptachse der Ellipse von (c).

typisch ist (Abb. 6.2a). Nach dem Sputtern wurden die Proben bei 6 °C für ein Jahr gelagert. Dies führte zu einem anomalen Kornwachstum, das in einer bimodalen Kornverteilung resultierte, wie es in den Abb. 6.1d, e, 6.4 zu erkennen ist [50]. Die Filmdicke wurde aus EFTEM-Dickekarten nach Entfernung des Kohlefilms bestimmt. Unter Verwendung des „inelastic mean free path“ (IMFP)-Codes von Egerton [165] wurde die Filmdicke berechnet, basierend auf den Näherungen von Malis *et al.* zu 56 nm [166] bzw. basierend auf den Näherungen von Lakoubovskii *et al.* zu 71 nm [167]. Im Folgenden werden ausschließlich die Näherungen von Malis *et al.* verwendet. Um den C/Au-Film vom Mica-Substrat zum PTP von Hysitron zu transferieren, wurde der Film in einer deionisierten-Wasser/Ethanol-Lösung vom Mica abgelöst und mit dem PTP aufgenommen. Der C/Au-Film überdeckte den gesamten PTP-Chip. Daher wurde das Federsystem des PTP anschließend mit der FIB freigeschnitten (Abb. 6.1c,d). Weiterhin wurde die FIB verwendet, um eine bikonkave Zugprobe mit ungefähr 2 µm Breite an der schmalsten Stelle und 2,4 µm Länge zwischen der Zugzonen-Lücke des PTP-Chips zu schneiden. Mit dem PTP-Chip auf dem Picointender festgeschraubt, wurde der gesamte Halter in einem Fischione 1020 Plasma Cleaner für 2 Min. in einem reinem Ar-Plasma gereinigt.

Methoden

Ein FIB wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strahlstrom von 980 nA verwendet, um den C/Au Film auf dem PTP zu schneiden. Das abschließende Schneiden der bikonkaven Probenform geschah bei 30 kV und 1,5 nA. Idealerweise hat die Probe über einen größeren Bereich parallele Seiten, eine Probeform, die den makroskopischen Zugproben nachempfunden ist, um den Zug homogen zu verteilen. In diesem Fall wurde der parallele Bereich absichtlich klein gehalten, um die ACOM-STEM Analyse auf den Ort der größten Spannungen zu konzentrieren. Damit sollte sichergestellt werden, dass die Probe dort reißt, wo das ACOM-STEM Bild aufgenommen wird. Trotz Verjüngung war dies hier beim nc Au Film nicht der Fall, da vermutlich Randeffekte durch das Schneiden mit der FIB eine Rolle spielten.

Die verwendeten ACOM-STEM Einstellungen sind in Abschnitt A.1.4 Tabelle A.1 zusammengefasst.

Ein auslenkungskontrollierter Hysitron Picoindenter PI95 wurde verwendet, um die *in-situ* Zugexperimente durchzuführen. Die einzelnen Schritte sind im Folgenden beschrieben:

1. Mehrere auslenkungskontrollierte Rampen mit einer Zugrate von 1,5 nm/s ($6 \cdot 10^{-4}$ 1/s) wurden definiert, die schließlich zu einer max. Auslenkung von 9,7% führten. Am Ende einer jeden solchen Rampe wurden Haltesegmente von 45 Min. im gedehnten Zustand eingebaut, die zur Datenaufnahme dienten (Abb. 6.1a).
2. Während des auslenkungskontrollierten Ziehens wurde die Kraft mit aufgezeichnet. Des Weiteren wurde die wahre Auslenkung bis zum jeweiligen Haltesegment mit μp -STEM-Bildern verfolgt. Direkt nach Erreichen des Haltesegments wurde ein μp -STEM-Übersichtsbild aufgenommen, das zur Berechnung der wahren Auslenkung diente. Alle hier in diesem Abschnitt angegebenen Auslenkungen sind bezogen auf die anfängliche Lückenbreite des PTP-Chips.
3. Im jeweiligen Haltesegment wurde die ACOM-STEM-Datenaufnahme gestartet. Die ACOM-Rohkarten haben eine Größe von 460x460 Pixel mit einer Pixelgröße von $r = 3$ nm. Eine Aufnahme Frequenz von 100 fps (Bilder pro Sekunde) führt zu ungefähr 40 Min. Datenaufnahme pro Orientierungskarte.
4. Schritte 2 und 3 wurden mit gesteigerter Auslenkung wiederholt, bis der Film bei der max. Auslenkung von 9,7% (bezogen auf die anfängliche Lückenbreite) riss.
5. Eine abschließende ACOM-STEM-Orientierungskarte wurde nach dem Zerreißen des Films aufgenommen.
6. Die Federkonstante des PTP-Chips wurde nach Zerreißen des Films bestimmt und verwendet, um die Spannungs-Dehnungs-Kurve des reinen Metallfilms, ohne den Beitrag des PTP-Chips zu erhalten [261].

Die Datenanalyse der ACOM-STEM-Orientierungskarten erfolgte wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die einzelnen Parameter sind Tabelle A.1 zu entnehmen.

Simulation

MD-Simulationen wurden von Jonathan Schäfer an reinem nc Au durchgeführt, das durch das EAM-Potential beschrieben ist [237]. Es wurde der LAMMPS-MD-Code für alle Simulationen verwendet [238]. Die anfänglichen Strukturen von 36 Körnern mit der mittleren Korngröße von 20 nm wurden mit der Voronoi-Tessellation-Methode konstruiert [239]. Nach der Eingangsrelaxation bei 300 K wurden 50% der Körner einer Probe und jedes Korn einer anderen Probe mit Zwillingsgrenzen im mittleren Abstand von 4 nm beladen. Alle Proben, inklusive der nicht verzwilligten Struktur, wurden dann für 1 ns bei 500 K

angelassen, um die Enthalpie zu reduzieren. Sukzessive uniaxiale Zugsimulationen wurden mit einer Zugrate von 10^8 s^{-1} durchgeführt. Zwei verschiedene Probensätze wurden simuliert. Der eine Probensatz hatte offene Flächen, der andere hatte periodische Randbedingungen. Die Entwicklung der Defekte während des Ziehens wurde mit einem Versetzungsextraktionsalgorithmus verfolgt [240]. Dieser ermöglicht die Identifizierung von Atomen in Zwillingsgrenzen. Die Dichte von Zwillingsgrenzen als Funktion der Dehnung wurde berechnet als Atomfläche aller Atome innerhalb der Zwillingsgrenze normalisiert auf das gesamte Volumen. Analysen und Visualisierungen wurden mit DXA [240] und OVITO [241] ausgeführt.

6.1.2 Ergebnisse

Spannungs-Dehnungskurve

Abbildung 6.3a zeigt das Kraft-Zeit-Diagramm des gezogenen Au/C-Dünnsfilms auf dem PTP-Chip. Insgesamt steigt die Kraft mit der Zeit an (\rightarrow Anstieg der Auslenkung). Jedoch wurde beobachtet, dass die Kraft innerhalb der Haltesegmente im auslenkungskontrollierten Modus signifikant abnahm. Der schnelle Abfall der Kraft bedeutet, dass die Orientierungskarten 0-6 im teilweise relaxierten Zustand aufgenommen wurden und somit hauptsächlich die verbleibende plastische Verformung auf Grund des Zuges widerspiegelt. Der Kraftabfall ist nicht dem Material, sondern der Methode zuzuweisen (siehe dazu Abschnitt A.3.2). Mit dem Picoindenter (Hysitron) wird die Auslenkung in der Spitze des Indenters gemessen, nicht auf der Probe selbst. Relaxation im Hinterbau des Indenters werden damit nicht registriert. Bei den Orientierungskarten 7-10 fiel die Kraft nicht bis auf Null ab. Diese Karten wurden dementsprechend über die gesamte Haltezeit im gespannten Zustand aufgenommen. Die letzte Orientierungskarte Nr. 11 wurde nach dem Zerreißen des Films aufgenommen.

Um die Kraft zu bestimmen, die dem Au/C-Film alleine zuzuordnen ist, wurde der Kraftanteil des PTP von der gemessenen Gesamtkraft subtrahiert (Gleichung 5.1) [261]. Über die resultierende Kraft und die wahren Auslenkungen, gemessen an den μp -STEM-Bildern, wurde die Kraft-Dehnungs-Kurve in Abb. 6.3b zusammengesetzt. Da die Dehnung nicht linear mit der Kartennummer zunahm (Die Dehnung der Orientierungskarte 4 war leicht größer als die von Karte 5) sind alle Diagramme in diesem Abschnitt in Bezug auf die Kartennummer dargestellt.

Die Kraft-Dehnungs-Kurve zeigt zwei unterschiedliche Bereiche: Die anfängliche Dehnung bis 4,5% (Karte 0-6) zeigt keine oder kaum eine resultierende Kraft von dem Dünnsfilm, gefolgt von einem Bereich bis 9,7% (Karte 7-11), der einen typischen Kraft-Dehnungs-Verlauf eines Zugexperiments zeigt. Das suggeriert, dass der Film bis 4,5% Dehnung lediglich gerade gebogen und erst in den weiteren 5,2% Dehnungen gezogen wurde. Folglich ist 5,2% die maximale Dehnung, die der Film in uniaxialem Zug tolerierte, bevor er riss. Innerhalb dieses Abschnittes werden diese beiden Bereiche des Zugexperiments mit „biegen“ und „spannen“ bezeichnet.

Die maximale Kraft des Au/C-Films kurz vor dem Zerreißen war $229 \mu\text{N}$. Dies entspricht einer maximalen Spannung von $\sim 2 \text{ GPa}$, für die gemessenen Materialdimensionen (siehe Abschnitt 6.1.1). Bei Vernachlässigung von etwaigen Unterschieden zwischen dem gesputterten C-Film (Dicke bestimmt zu $\sim 34 \text{ nm}$) und einem „holycarbon“-Film, der in Abschnitt A.1.2 beschrieben wird, reduziert sich die maximale Spannung nach Abzug des C-Film-Beitrages auf $\sim 1,3 \text{ GPa}$. Jonnalagadda *et al.* berichteten eine Zerreißfestigkeit von $\sim 0,9 \text{ GPa}$ für $0,85 \mu\text{m}$ und $1,76 \mu\text{m}$ dicke nc Au-Filme mit einer jeweiligen Korngröße von 44 nm und 38 nm [262, 263]. Mit abnehmender Filmdicke berichteten Wang *et al.* eine ansteigende Festigkeit von nc Au-Filmen [264]. Die hier ermittelten Werte passen daher gut zu den Ergebnissen aus der Literatur und deuten darauf hin, dass die Messung der Zerreißfestigkeit in einem *in-situ* ACOM-STEM-Experiment sinnvolle Werte lieferte.

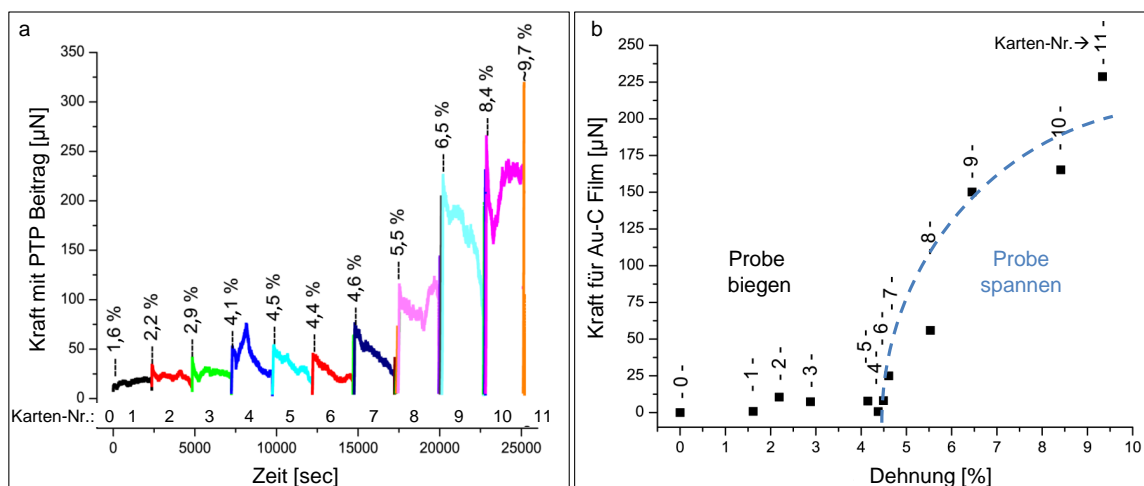


Abb. 6.3.: a) Kraft-Zeit-Diagramm. Die entsprechenden Peak-Dehnungen sind jeweils oberhalb der Kraft-Zeitkurven vermerkt, die Nummer der Orientierungskarten unterhalb. b) Das Kraft-Dehnungs-Diagramm zeigt die Kraft vom C/Au-Dünnsfilm alleine gegenüber der Dehnung. Die Zahl oberhalb der Messpunkte ist die Nummer der entsprechenden Orientierungskarte. Der Abschnitt bis ~ 4,5% wird im Folgenden als „Probe gerade biegen“ und nach ~ 4,5% Verformung als „Probe spannen“ bezeichnet. Die gestrichelte Linie deutet den Verlauf der Kraft-Dehnungskurve an.

Orientierungskarten und Korndarstellung

Die Orientierungskarten in Abb. 6.4 zeigen eine typisch bimodale Korngrößenverteilung, die von anomalem Kornwachstum von nc Metallen bekannt ist [24,50,264,265], die während der einjährigen Lagerung bei 6 °C auftrat. Alle Orientierungskarten hatten vergleichbare Qualität. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Karten untereinander gewährleistet. Ausgehend von diesen Orientierungskarten wurden die Kristallite detektiert und gefiltert (Abb. 6.5). Die quantitative Analyse ergab nahezu gleichachsige Kristallite mit einer mittleren Kristallitgröße von $d_N(\text{Kristallit}) = 38 \text{ nm}$ und $d_A(\text{Kristallit}) = 95 \text{ nm}$ sowie einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 52 \text{ nm}$ und $d_A(\text{Korn}) = 142 \text{ nm}$ für den Ausgangszustand. Die manuell detektierte bimodale Struktur ist im Kristallitgrößenhistogramm als zwei Peaks, bei kleiner und größer Kristallitgröße zu erkennen (Abb. 6.2e).

Vergleich der Orientierungskarten: Korngrößenentwicklung

Die globale Korn- und Kristallitgrößenentwicklung ist in Abb. 6.6 gezeigt. In der zahlengemittelten Kristallitgröße $d_N(\text{Kristallit})$ ist keine auffallende Veränderung im Biegebereich (Karte 0-6) zu sehen. Jedoch ist ein deutlicher Anstieg (~3% Wachstum) im Spannungsbereich (Karte 7-11) zu erkennen. In den zahlengemittelten Korngrößen $d_N(\text{Korn})$ ist diese Einteilung in die beiden Zugbereiche weniger stark ausgeprägt. Der Unterschied zwischen beiden Darstellungen entsteht durch Zwillingsprozesse, die auf die Kristallitgröße einen Einfluss haben. In der flächengemittelten Korn-/Kristallitgröße d_A ist im Verlauf der Größe ein Anstieg direkt von Anfang an zu erkennen. Im Gegensatz zur flächengemittelten Kristallitgröße (~12% Wachstum) blieb die flächengemittelte Korngröße (~9% Wachstum) im Spannungsbereich innerhalb der Schwankungen konstant. Kornwachstum wurde in allen Darstellungen beobachtet. Teilweise sind die Schwankungen der Messwerte im Bereich der Kristallit- bzw. Korngrößenzunahme.

Die Analyse der verformungsabhängigen Korngrößen deutet darauf hin, dass große Körner hauptsächlich im Biegebereich wuchsen, während kleine Körner vorwiegend im Zugbereich wuchsen. Daher könnte der Biegebereich hauptsächlich von Versetzungsaktivität getragen sein, während im Zugbereich Korngrenzmigration möglicherweise dominierte.

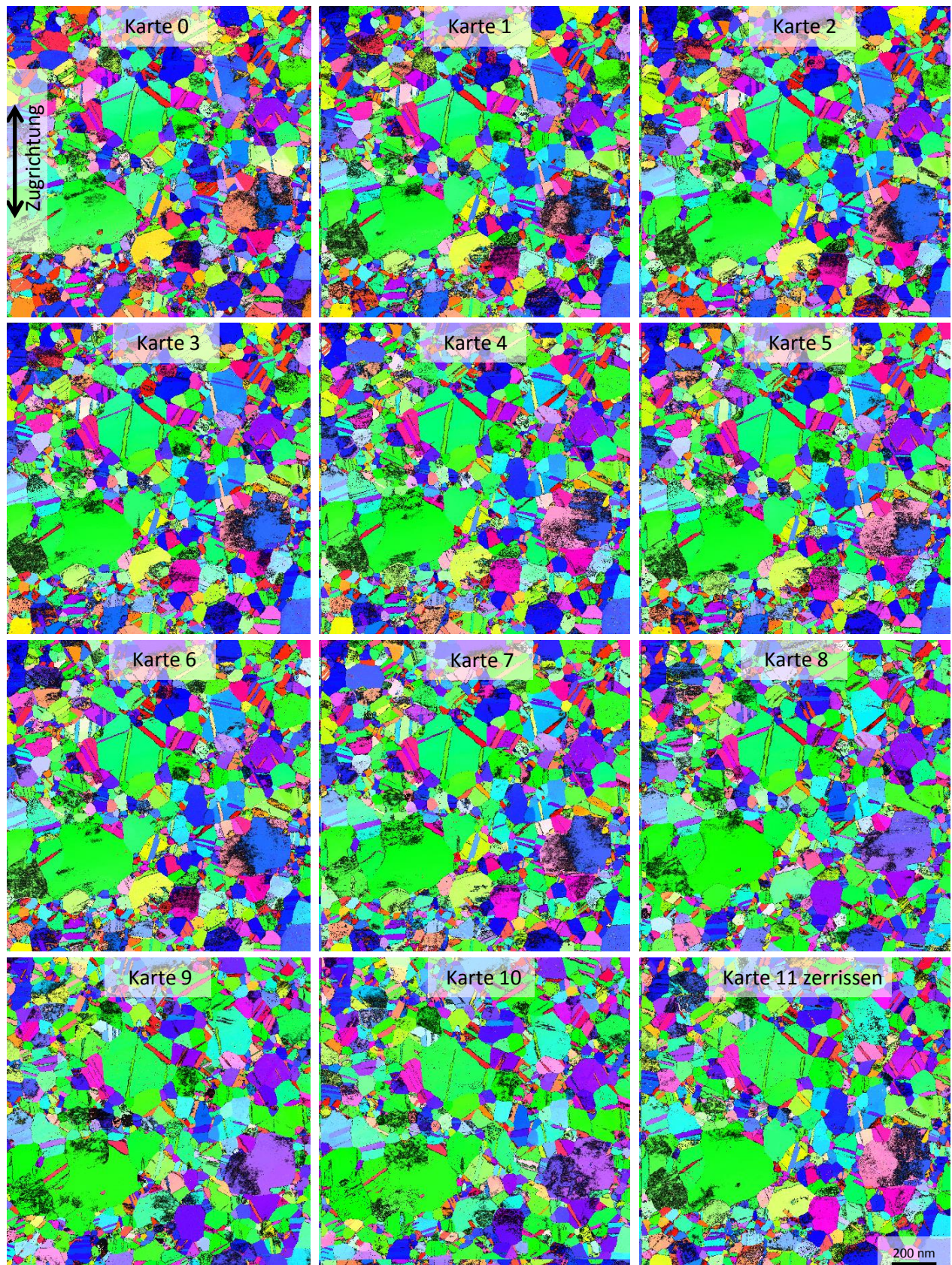


Abb. 6.4.: Alle Orientierungskarten, die während des Zugexperiments aufgenommen wurden, überlagert mit der Zuverlässigkeit. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung.

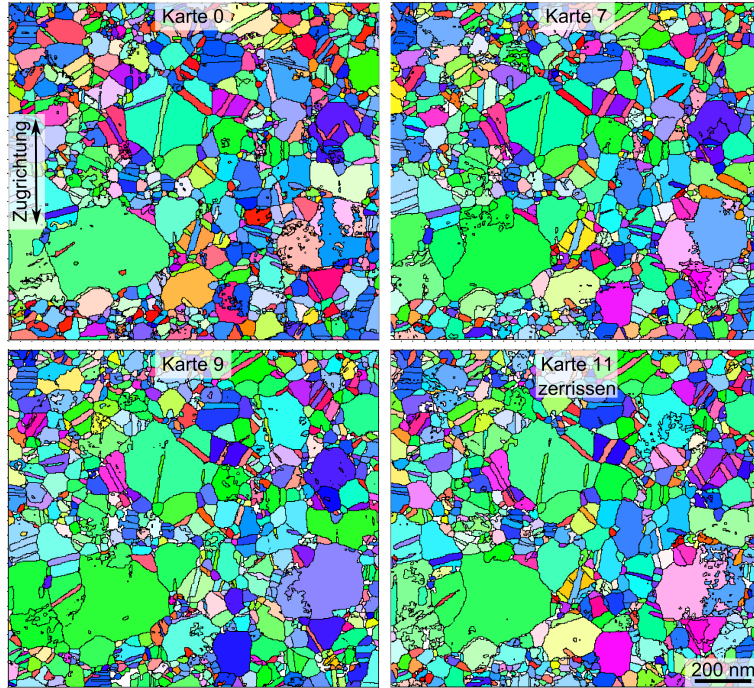


Abb. 6.5.: Korndarstellung nach Kornerkennung und Filtern für den Ausgangszustand (Karte 0), den Zustand von Karte 7 und 9 sowie nach Zerreißen des Films (Karte 11). Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung. Der Pfeil in Karte 0 zeigt die Zugrichtung an.

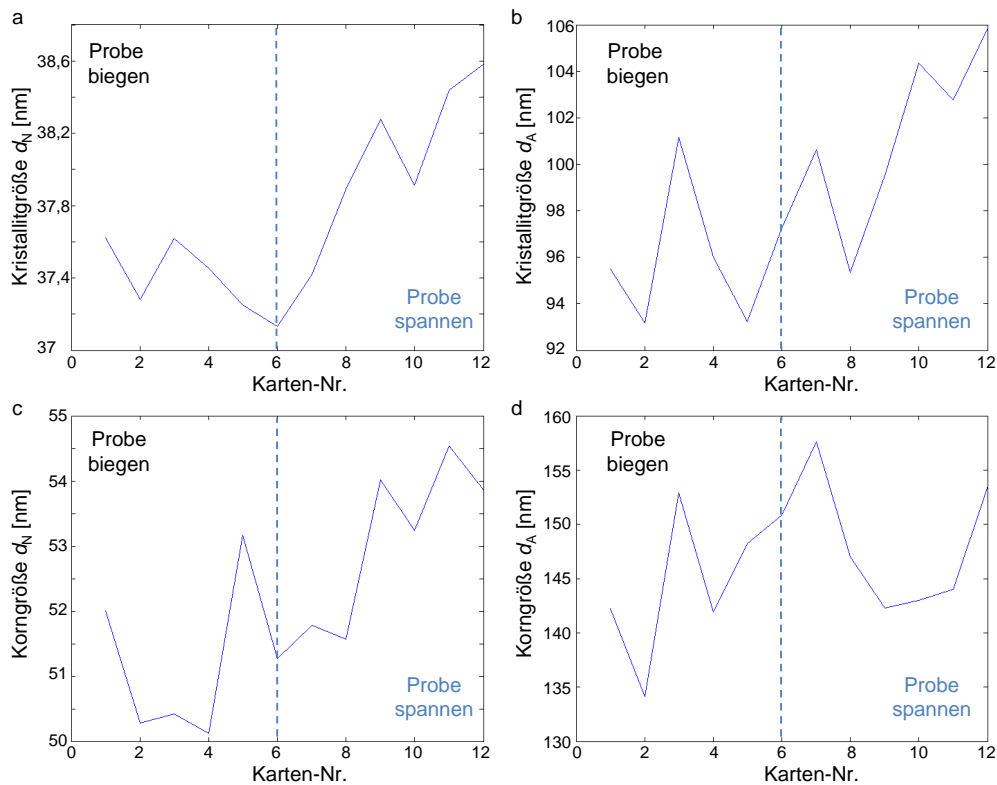


Abb. 6.6.: Entwicklung der Kristallitgröße (a, b) und Korngröße (c, d) während des Zugexperiments: a, c) zahlengemittelte Darstellung d_N ; b, d) flächengemittelte Darstellung d_A .

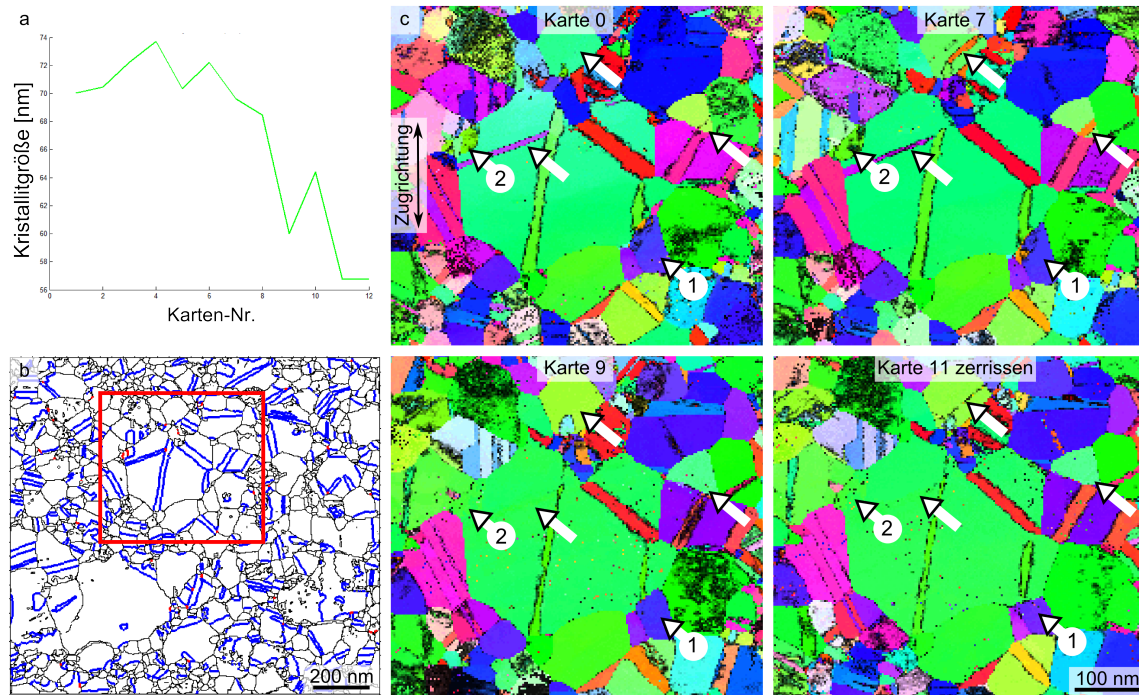


Abb. 6.7.: a) Entwicklung der Kristallitgröße des kleinen Kristallits 1, der im Übersichtsbild (b) dargestellt ist. c) Vergrößerte Bereiche für 4 Zugzustände. Die Pfeile zeigen auf die Kristallite 1 und 2, welche sich mit dem großen Korn in der Mitte vereinigten und zwei andere Kristallite, die Zwillingsaktivität aufwiesen.

Das Korn-/Kristallitwachstum wurde von einer leichten Formveränderung der Gesamtheit der Kristallitellipsen begleitet. Die leicht elliptische Form mit der kleinen Hauptachse nahezu parallel zur Zugachse nahm im Zugverlauf eine Kreisform an (Fig. 6.2c,d).

Die lokale Analyse von einzelnen Kristalliten zeigte bereits ab dem ersten Haltesegment eine plastische Verformung in beiden Zugbereichen. Die plastische Verformung im Biegebereich bei geringem Spannungseintrag ins Material entspricht einer mikroplastischen Verformung und ist gefolgt von Kornwachstum als Teil der makroplastischen Verformung [20]. Das typische Kornwachstum, das während des Zuges festgestellt wurde, ist anomales Kornwachstum, bei dem kleine Körner in der Umgebung von großen Körnern zum Vorteil der großen schrumpfen. Dies ist in Abb. 6.7 dargestellt. Zwei kleine markierte Kristallite in der Nähe eines großen Kornes wurden von diesem Korn übernommen. Kristallit 1 schrumpfte im Spannungsbereich um ungefähr 19%. Das Schrumpfen im Spannungsbereich verdeutlicht, dass die hauptsächliche Verformung nach dem Anstieg der Kraft erfolgte. Das Kornwachstum des großen Kornes erfolgte unter Beibehaltung der Zwillingsgrenze, die an das Korn 1 angrenzte. Korn 2 zeigte ein anderes Verhalten. Bis zur Karte 8 konnte nur ein Abbau der Zwillingsgrenzen beobachtet werden, ansonsten aber keine Veränderung der Form. Zwischen Karte 8 und 9 vereinigte sich Korn 2 mit dem benachbarten großen Korn und war dann bis zum Ende des Zuges nicht mehr unterscheidbar. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Deformationsmechanismen hin. Bei einem langsamen Wachstum können z.B. Diffusionsprozesse entlang der Korngrenzen zu einem Umordnen und der Verschiebung der Korngrenze führen. Hingegen deutet das „abrupte“ Verschwinden eines kleinen Kornes auf Versetzungsaktivität im Korn hin.

Die direkteste Art, die Orientierungsverteilung der Orientierungskarten darzustellen, ist die Auswertung der Orientierungsdichtefunktion (ODF) in einer Proberichtung wie es in Abb. 6.1a gezeigt ist. Jedoch treten leichte Veränderungen kaum hervor. Daher bietet sich die Darstellung der Orientierungsdichte für ausgewählte Kristallorientierungen (hier $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$) in der x-y-Bildebene (Rotation um 360°) als Texturdiagramm an (Abb. 6.8a). Im Ausgangszustand ist eine stark ausgeprägte $\{110\}$ unsymmetrische Textur zu sehen. Diese $\{110\}$ Textur änderte sich zur 6-zähligen-Symmetrie im gezogenen Zustand (Karte 7-10). Die symmetrische Textur ist typisch für $\{111\}$ gewachsene Filme. Schließlich, mit der Relaxation des Films nach Zerreißen, wurde diese Textur wieder unsymmetrischer. Dies ist ein weiteres Indiz für einen anfänglich in y-Richtung verbogenen Film, da beim Verbiegen in Zugrichtung nur die y-Anteile der im gespannten Fall symmetrischen Textur eine Veränderung erfahren, nicht aber die Anteile in x-Richtung. Dies ist im Prinzip eine Projektion der Textur auf 2D, bei der im verbogenen Zustand die y-Anteile kürzer abgebildet werden. Das Diagramm in Abb. 6.8b zeigt die Entwicklung der Orientierungsdichte während des Zugs für die Zugrichtung und die drei Kristallorientierungen $\{001\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$. Die im Texturplot beobachtete starke Veränderung der $\{110\}$ Kristallorientierung auf Grund der Verbiegung ist hier auch vorhanden.

Eine lokale Analyse von einzelnen Kristalliten ergab ein deutlich differenzierteres Bild als die globale Auswertung. Dazu wurden die absoluten Kornrotationen in Bezug zum Ausgangszustand auf die Kristallite projiziert (im Folgenden als „absolute Rotationskarte“ bezeichnet) (Abb. 6.9). In dieser Darstellung erscheinen Kristallite, die keine oder wenig Rotation zum Ausgangszustand aufwiesen, blau. Die Kristallite, die sich davon abheben, zeigen überwiegend eine $\sim 60^\circ$ (rot) oder $\sim 40^\circ$ (gelb) Rotation. Beide Rotationswinkel deuten auf CSL-Symmetrien hin, $\Sigma 3$ bei $\sim 60^\circ$ und $\Sigma 9$ bei $\sim 40^\circ$. Daneben gibt es Kristallite, die eine Rotation im Bereich $< 15^\circ$ erfuhren. Dies kam erst zu Vorschein, wenn die Farbskala der absoluten Rotationskarte auf 20° beschränkt wurde (Abb. 6.10). Augenscheinlich ist ein Rotationsgradient auf Grund der Probenbiegung von der Mitte der Rotationskarte in Zugrichtung, der besonders im Spannungsbereich (Karte 7-10) hervortritt. Daneben wurden einzelne Kristallite beobachtet, die sich von ihren Nachbarn farblich absetzten und nicht dem Rotationsgradienten folgen.

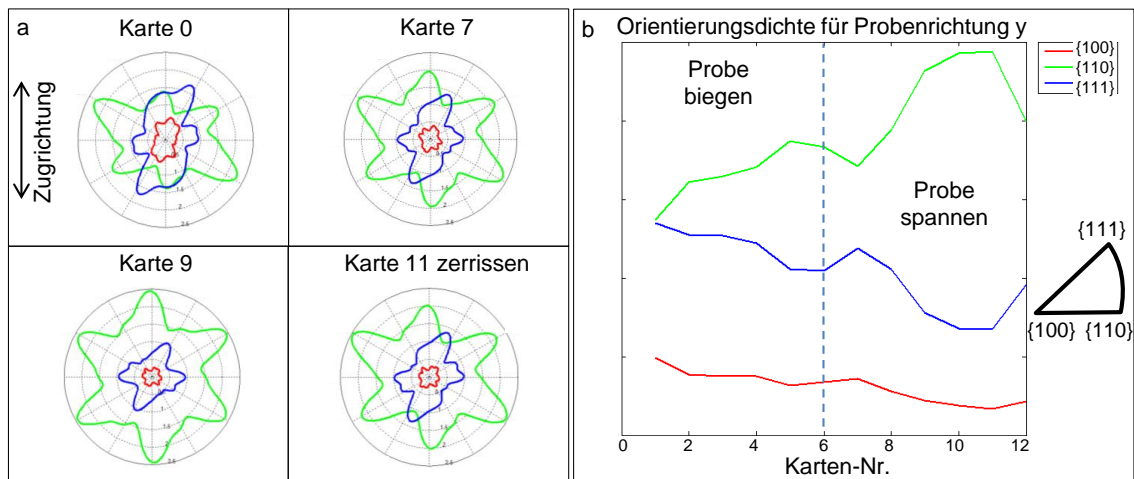


Abb. 6.8.: a) Texturdiagramm für die Zugzustände 0 (Anfang), 7 (Anfang des Spannungsbereichs), 9 (Mitte des Spannungsbereichs) und 11 (nach Zerreißen). Die Texturdiagramme zeigen die Orientierungsdichte in der x-y-Bildebene für die Kristallorientierungen $\{110\}$ (rot), $\{110\}$ (grün) und $\{111\}$ (blau). b) Entwicklung der Orientierungsdichte während des Zuges für die y Probenrichtung und die drei Kristallorientierungen $\{001\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$. Der Einsatz zeigt die Position der Kristallorientierungen in dem inversen Polfigur als Referenz.

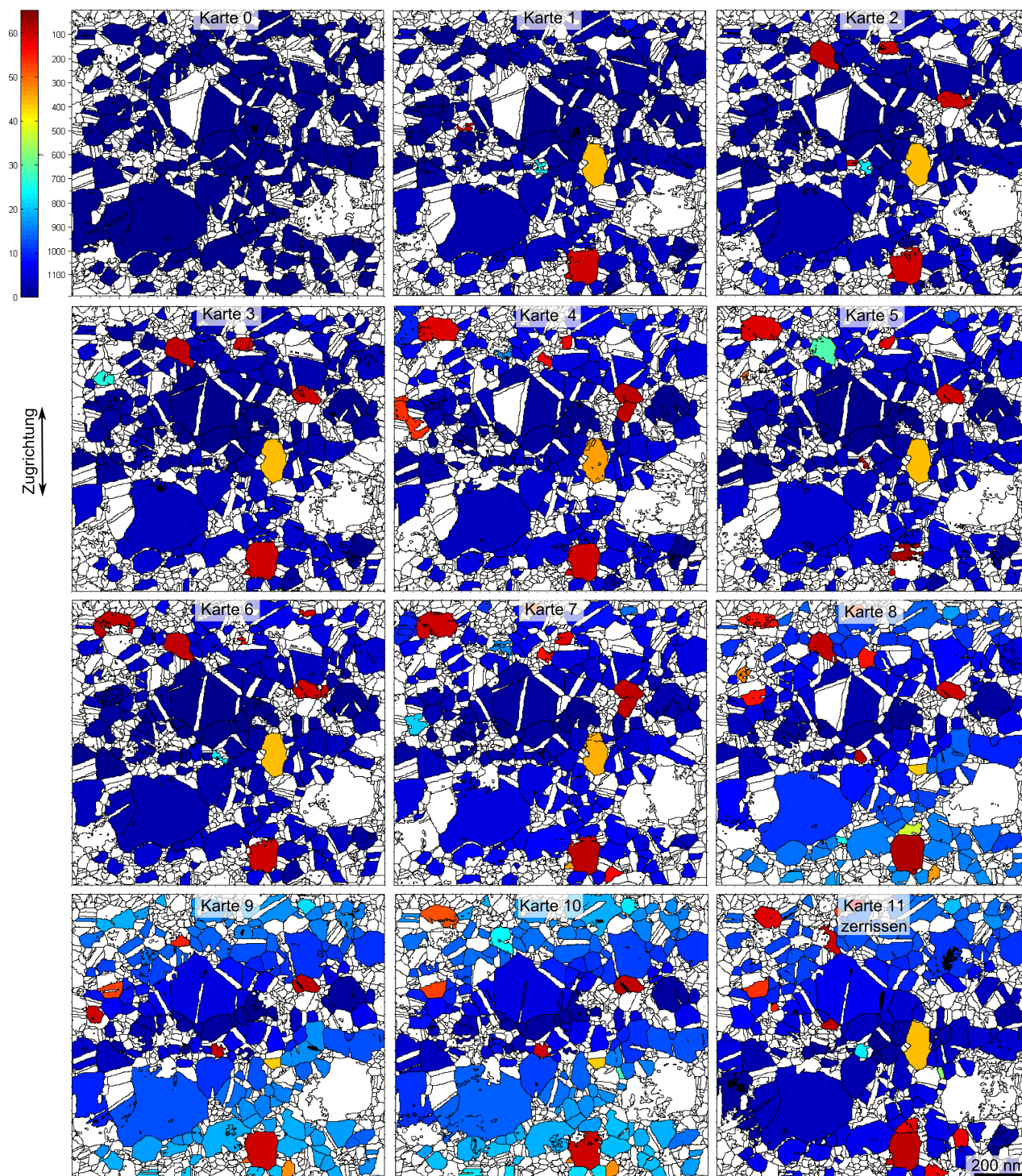


Abb. 6.9.: Nachverfolgte Kristallite mit deren absoluten Kornrotation, bezogen auf den Ausgangszustand als Farbkodierung (Farbkodierung limitiert auf 65°), für alle aufgenommenen Orientierungskarten.

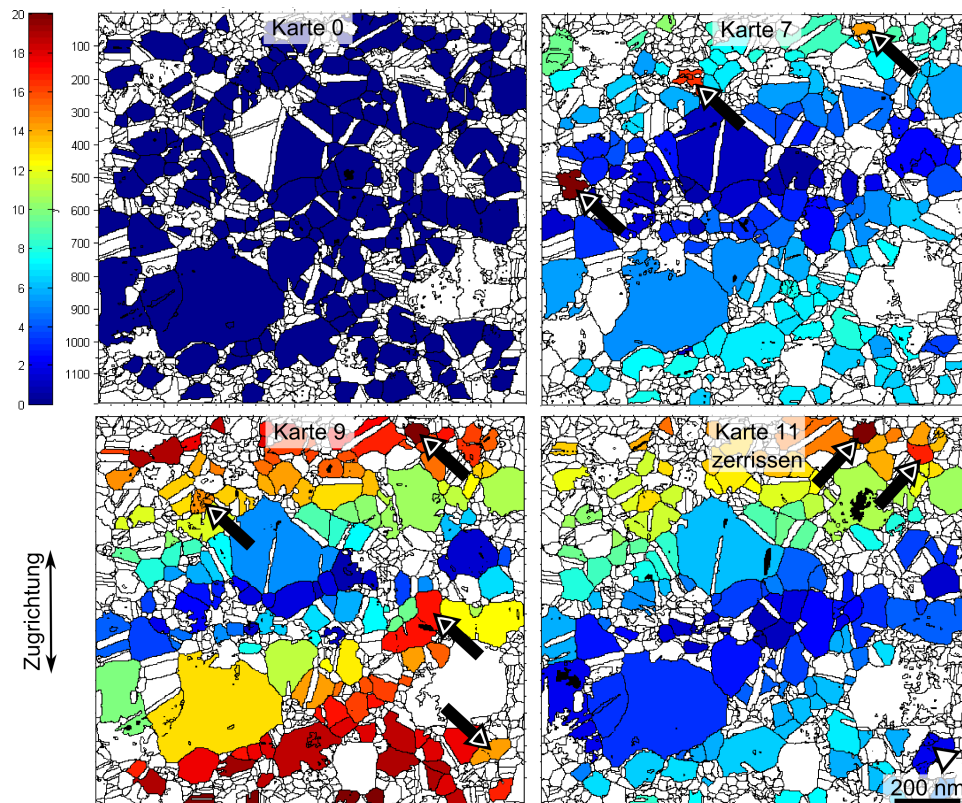


Abb. 6.10.: Nachverfolgte Kristallite mit deren absoluter Kornrotation, bezogen auf den Ausgangszustand als Farbkodierung (Farbkodierung limitiert auf 20°), für den Ausgangszustand (Karte 0), den Zustand von Karte 7 und 9 sowie nach Zerreißen des Films (Karte 11). Die Pfeile deuten auf Kristallite die sich vom Biegegradienten abheben.

Eine vektorielle Darstellung der Kristallitrotation kann klären, ob Rotationen einzelner Kristallite gleichgerichtet stattfinden oder in unabhängigen Rotationsrichtungen. Dazu wurde aus der Kristallorientierung nachverfolgter Kristallite vor Zug und den Kristallorientierungen im jeweiligen verformten Zustand die korrespondierende Rotationsachse bestimmt und in einer 3D Darstellung wiedergegeben. Die RGB- (=rot, grün, blau) Farbgebung ist direkt gleichgesetzt mit den Absolutwerten der Rotationsvektoren (z.B. Rotationsvektor: $[-1 \ 0.5 \ -0.25] \rightarrow \text{RGB Farbe } [1 \ 0.5 \ 0.25]$). Die Länge der Vektoren entspricht den absoluten Rotationswinkeln multipliziert mit einem Faktor (hier 30) zur besseren Darstellung. Der Startpunkt der Vektoren entspricht dem Kristallitmittelpunkt ($x, y, 0$). Davon ausgehend wurden die Pfeile zum Endpunkt ($x+x', y+y', 0+z'$) gezeichnet. Das Koordinatensystem ist in allen Richtungen gleichlang, um keine Vorzugsrichtung durch die Darstellung zu erzeugen.

Abb. 6.11 zeigt diese Art der Darstellung für Kristallite, die einen absoluten Rotationswinkel $< 20^\circ$ aufweisen. Hauptsächlich ist der Rotationsgradient der Biegung, wie er schon in Abb. 6.10 zu sehen war, zu erkennen. Die Rotationsachsen der oberen und unteren Hälfte des von der Mitte beidseitig ausgehenden Rotationsgradienten zeigen überwiegend in entgegengesetzter Richtung, hauptsächlich entlang der x-Achse, wie es für eine Biegung der Probe in z-Richtung zu erwarten ist. In Karte 9 sind vereinzelt Vektoren zu sehen, die im Vergleich zu ihren Nachbarn genau in entgegengesetzte Richtung zeigen. Daneben zeigen weitere Vektoren in eine vom Rotationsgradienten unterschiedliche Richtung (z.B. blaue Pfeile in Karte 7, 9 und 11).

Im Vergleich zu den absoluten Rotationskarten setzen sich mehr Vektoren bzw. Kristallite von ihren Nachbarn ab. Dies lässt vermuten, dass einige Kristallite auf Grund ihrer Orientierung sich vektoriell anders drehen als ihre Nachbarn, obwohl sie absolut gesehen eine ähnliche Rotation aufweisen. In der Darstellung bis zu einem Rotationswinkel von 65° zeigen sich vermehrt ungeordnete Vektoren ohne Vor-

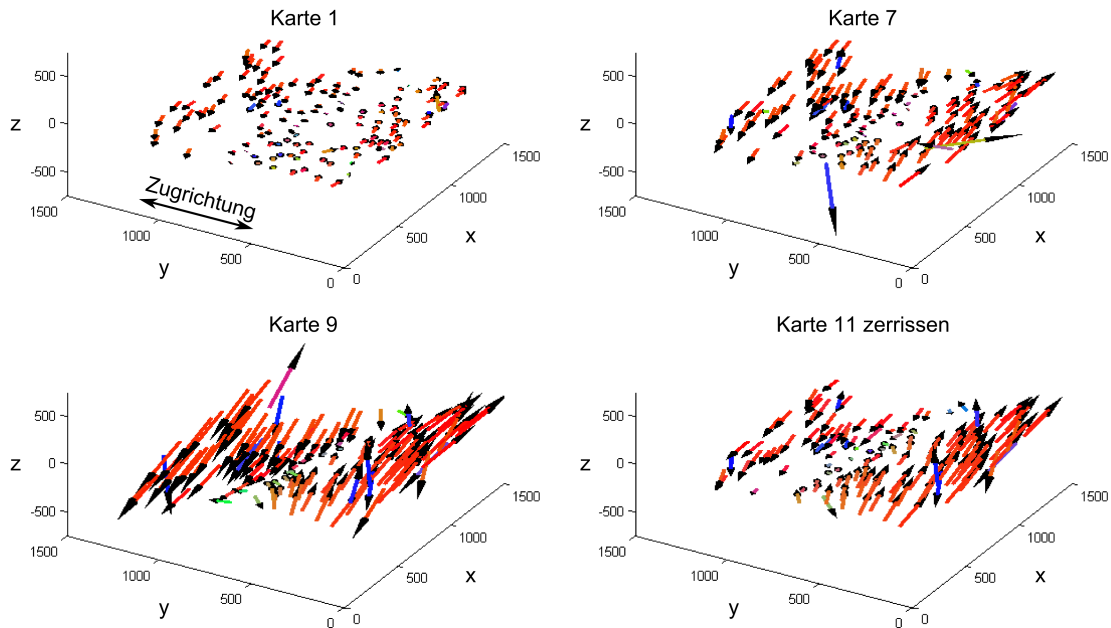


Abb. 6.11.: Darstellung der vektoriellen Rotation nachverfolgter Kristallite im Bezug auf den Ausgangszustand für die Zustände von Karte 1, 7 und 9 sowie nach Zerreißen des Films (Karte 11). Die Pfeilrichtungen entsprechen der Rotationsachse der Kristallite, die Längen den Absolutwerten der Rotation, gestreckt um einen Faktor 30. Die RGB Werte der Pfeilsäulen entsprechen der Absolutwerten der Rotationsachsenvektoren.

zugsrichtung (nicht dargestellt). Da es sich dabei hauptsächlich um $\sim 60^\circ$ und $\sim 40^\circ$ Rotationen handelt, wie zuvor in Abb. 6.9 beobachtet, zeigen diese $\Sigma 3$ und $\Sigma 9$ Rotationen vektoriell in beliebige Raumrichtungen, abhängig von der Lage der Gleitebenen im Kristall.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass einzelne Kristallite auf die angelegte Spannung mit sehr unterschiedlicher Kristallrotation reagierten. Zum einen erschienen Kristallitrotationen mit CSL-Umklappprozessen, zum anderen wurden Kleinwinkelrotationen ($< 15^\circ$) beobachtet. Weiterhin wurde häufig einhergehend mit der Verbindung von mehreren Kristalliten zu einem Korn oder umgekehrt mit der Auflösung von Körnern eine Kristallitrotation beobachtet. Dies wurde bereits als Deformationsmechanismus von nc Metallen diskutiert [57, 62, 66].

Unterschiedliche Analysen und Darstellung ermöglichten die Unterscheidung zwischen einer globalen Verbiegung und einer lokalen Rotation. Abb. 6.10, 6.11 veranschaulicht, die bereits in der Darstellung der Spannungs-Dehnungskurve vermutete Unterscheidung zwischen biegen (Karte 0-6) und spannen (Karte 7-10). Dementsprechend ist die Standardabweichung der Orientierungsänderung auch in den Karten 7-10 am größten, da dort die anfängliche Verbiegung am stärksten geglättet wurde. Die maximale Kornrotation auf Grund der Verbiegung betrug $\sim 20^\circ$ bei 8,4% Dehnung.

Vergleich der Orientierungskarten: Zwillingsentwicklung

Die globale Entwicklung der Zwillingsdichte ist in Abb. 6.12 zu sehen. Die verzwilligten Körner pro Gesamtanzahl der Körner (t_g), eine vom Kornwachstum unabhängige Einheit zur Darstellung der Zwillingsdichte, nahm insgesamt um $\sim 3\%$ mit starken Schwankungen zu. Die Zunahme verteilte sich ungefähr gleich auf den Biege- sowie Zugbereich, wobei die Schwankungen im Zugbereich größer ausfielen.

Abb. 6.9 deutete bereits auf lokale Zwillingsentstehung und -auflösung sowie andere CSL-Aktivität hin. Eine CSL-Rotation ist lediglich eine vollständige Wanderung von z.B. einer Zwillingsgrenze durch das

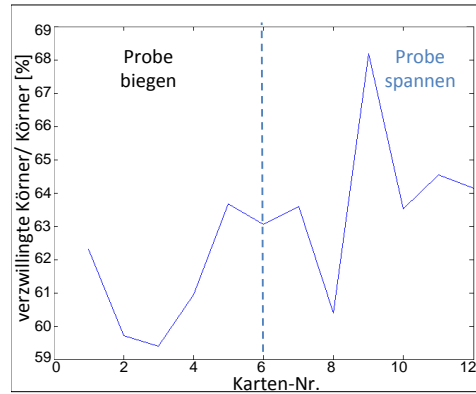


Abb. 6.12.: Entwicklung der verzwillingten Körner/Körner (t_g) während des Zugexperiments.

Korn, bei der das rotierte Korn die Kristallorientierung des Zwillingskristallits annimmt. In der Darstellung in Abb. 6.9 wurde jedoch die Rotationsebene nicht berücksichtigt. Diese zusammen mit dem Rotationswinkel legen erst den CSL-Typ fest. Eine Zwillingsymmetrie z.B. wird durch eine 60° Rotation auf der $\{111\}$ Kristallebene definiert. Allerdings kann auch eine 60° -Symmetrie auf der $\{112\}$ Kristallebene auftreten [266]. Somit sind die in Abb. 6.9 beobachteten $\sim 40^\circ$ - und $\sim 60^\circ$ Rotationen lediglich eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Aktivitäten. Andererseits ist eine CSL-unabhängige Kristallitrotation mit Rotationswinkeln von $\sim 60^\circ$ eher unwahrscheinlich, weil dies größere Umordnungen entlang der Korngrenzen erfordern würde. Um dieser Unsicherheit zu begegnen, wurde die $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Aktivität mit dem Nachverfolgen der Kristallitgrenzen untersucht (Abb. 6.14).

Das in Abb. 6.14b, Karte 0 rote Korn 2 und das darunter angrenzende blau gestreifte Korn vereinigte sich unter Ausbildung einer neuen Zwillingsgrenze. Eine $\Sigma 9$ -Aktivität ist in Abb. 6.14a Karte 7 mit einem rotem Pfeil markiert. Die zuvor als $\Sigma 3$ erkannte Kristallitgrenze (Karte 0) klappte unter Auflösung weiterer $\Sigma 3$ -Grenzen im Korn zur $\Sigma 9$ Grenze (Karte 7) und blieb anschließend bis zum Zerreißen des Films eine $\Sigma 3$ -Grenze.

An einigen Körnern konnte sowohl Zwillingsentstehung als auch -auflösung im Zugverlauf beobachtet werden, was die globalen Schwankungen der Zwillingsdichte erklären könnte. Die Entstehung und Auflösung wurde an jeweils ähnlichen Stellen im Korn festgestellt (Korn 1 Abb. 6.14b). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung sind Rückstellkräfte des C-Films und/oder lokaler Spannungsaufbau an Korngrenzen auf Grund von Konformitätsunterschieden der Körner bei Entlastung, die zu einer Umkehrung der Verformung führen (Bauschinger-Effekt), wie es bereits von Rajagopalan *et al.* für Al und Au beobachtet wurde [144,267]. Diese Rückstellkräfte führen zu einer teilweisen Umkehrung der dehnungsinduzierten Verformung während der Entlastung zwischen den Dehnungsstufen der Zugserie. Dennoch wird ein Teil der mikro- und makroplastischen Verformung zurück bleiben, der zu leicht geänderter Startbedingung bei der nächsten Dehnungsstufe und somit zu einer leicht geänderten Antwort auf die Verformung führt. Dies ist eine mögliche Erklärung für die experimentell beobachteten Zwillingsfluktuationen.

Des weiteren wurde die Beziehung der Kornorientierung zwischen den Körnern, die sich während des Zuges vereinigten untersucht. Zusätzlich zur Verzwillingung wurden Missorientierungswinkel von $\sim 40^\circ$ (7 Mal), 22° (3 Mal) und 46° (ein Mal) beobachtet, was zu CSL-Grenzen $\Sigma 9$ (39°), 7 (38°), 5 ($37,9^\circ$), 13a (23°), 15 ($48,2^\circ$), 21b ($44,4^\circ$), 29 ($43,6^\circ$) und 29b ($46,4^\circ$) innerhalb des Brandon-Kriteriums passen würde [206,268].

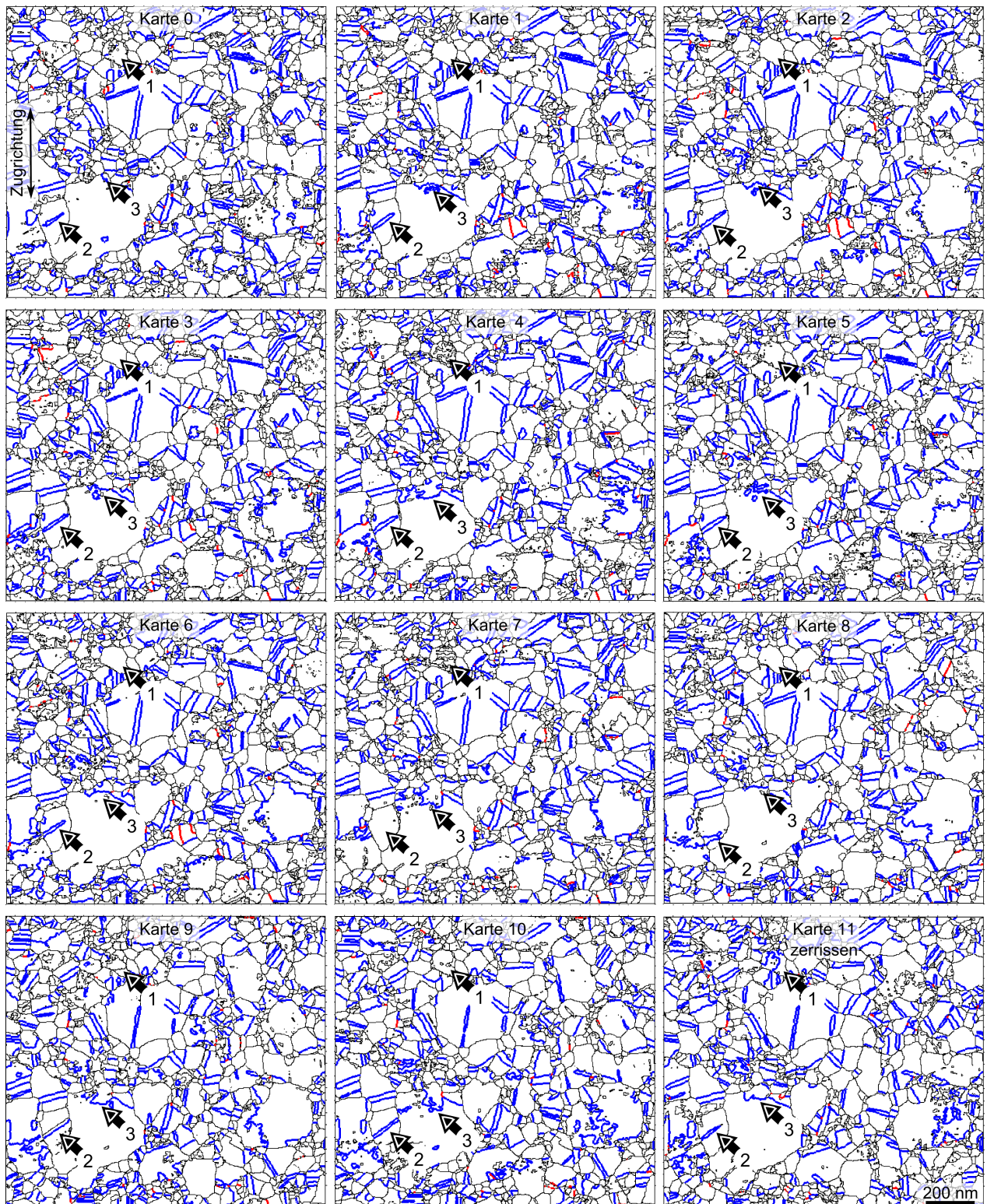


Abb. 6.13.: Kristallitgrenzkarten nach Filtern (schwarz= Kristallitgrenzen, blau= Zwillingsgrenzen, rot= $\Sigma 9$ -Grenzen).

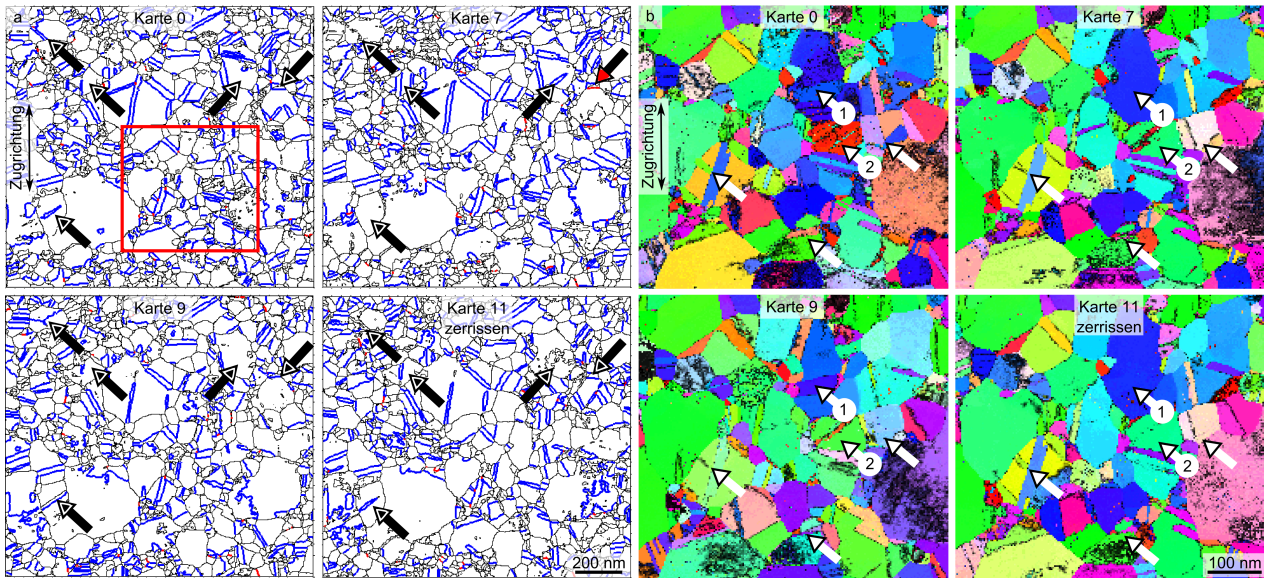


Abb. 6.14.: a) Kristallitgrenzkarten für den Ausgangszustand (Karte 0), den Zustand zu Karte 7 und 9, sowie nach Zerreißen des Films (Karte 11) (schwarz= Kristallitgrenzen, blau= Zwillingsgrenzen, rot= $\Sigma 9$ Grenzen). Die Pfeile weisen auf Kristallitgrenzen hin, die im Zugverlauf eine Änderung erfahren haben. b) Vergrößerter Bereich von ausgewählten Zugzuständen. Die Pfeile kennzeichnen Körner, die Zwillingsentstehung und -auflösung zeigten.

Vergleich der Orientierungskarten: Schmid-Faktoranalyse

Mittels der Schmid-Faktoranalyse wurde untersucht, ob Kristalle einer definierten Orientierung auf den angelegten Zug vorzugsweise reagierten. Der Schmid-Faktor ist ein Maß für die Fähigkeit des Materials, sich versetzungsbasiert zu deformieren, unter Berücksichtigung der angelegten Spannung und der Gleitsysteme des Materials. Mit den Winkeln β zwischen Gleitebenennormalen und Spannungsrichtung und γ zwischen Gleitrichtung und Spannungsrichtung berechnet sich der Schmid-Faktor SF über:

$$SF = \cos \beta \cos \gamma . \quad (6.1)$$

Den maximalen Wert von 0,5 nimmt der Schmid-Faktor bei $\beta = \gamma = 45^\circ$ an.

Zur Schmid-Faktoranalyse wurde von einem uniaxialen Zug in y-Richtung ausgegangen. Damit wurde die Verbiegung der Probe als Spannungstensor nicht berücksichtigt. In Abb. 6.15 sind die Schmid-Faktoren als Farbkodierung auf die Kristallite projiziert. Diese Karten werden im Folgenden als Schmidfaktorkarten bezeichnet. Es wurden diejenigen Körner mit Pfeilen markiert, die zur jeweils nachfolgenden Orientierungskarte eine Änderung des Gefüges aufwiesen. Die Veränderungen sind entweder direkt aus den Schmidfaktorkarten oder aus den absoluten Kristallitrotationskarten in Abb. 6.9 ersichtlich. Es ist festzustellen, dass vorzugsweise die Kristallite Veränderungen aufwiesen, die einen hohen Schmid-Faktor hatten. Korn 1 in den Schmidfaktorkarten zeigte Veränderungen zwischen den Zugstufen teilweise bei hohem, aber auch bei einem niedrigeren Schmid-Faktor von 0,37. Daneben wurden Fälle beobachtet, bei denen ein Zwillingskristallit mit einem hohen Schmid-Faktor in einem Korn mit niedrigem Schmid-Faktor Veränderungen am Korn hervorrief. Das ist bei Kristallit 2 und 3 in der Karte 6 Abb. 6.15 der Fall. Der Zwillingskristallit 2 verschwand von Karte 6 zu Karte 7 und die Zwillingsgrenze 3 zeigte eine hohe Mobilität im gesamten Zugverlauf (vergleiche dazu die Kristallitgrenzkarten 6.13). Es scheint somit auszureichen, dass ein Teil, der an der Veränderung beteiligten Nachbarkristallite, einen hohen Schmid-Faktor aufweist, um Bewegungen zuzulassen. Der nachverfolgte schrumpfende Kristallit in Abb. 6.7 hatte durchweg einen Schmid-Faktor von $\sim 0,4$. Der große Kristallit in dem der kleine teilweise aufging, hatte im gespannten Zustand einen leicht höheren Schmid-Faktor und der involvierte Zwillingskristallit einen

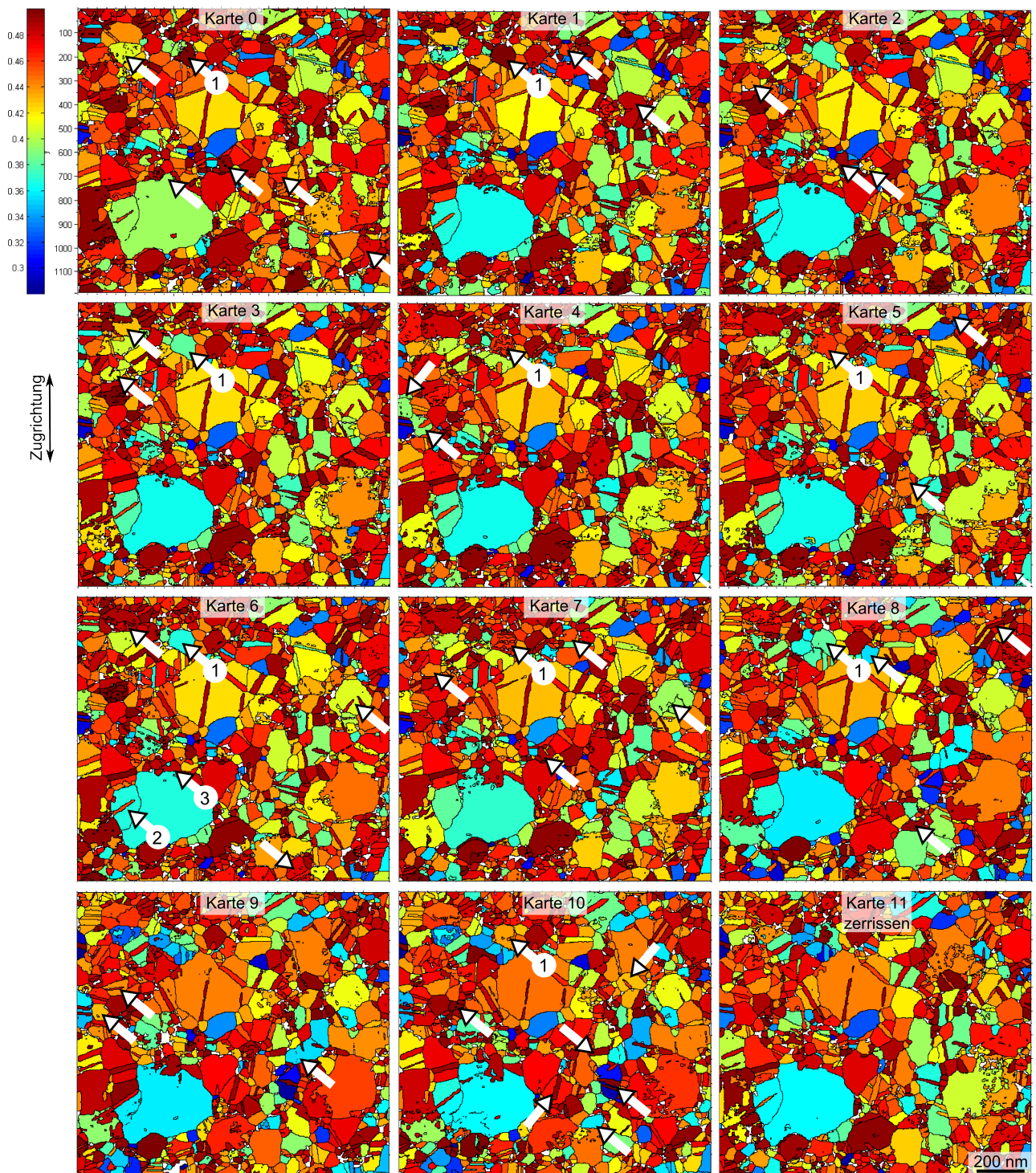


Abb. 6.15.: Gefilterte Kristallite eingefärbt mit der Größe der Schmid-Faktoren (Skala bei Karte 0). Die Pfeile zeigen Veränderungen zu den jeweiligen nachfolgenden Orientierungskarten auf.

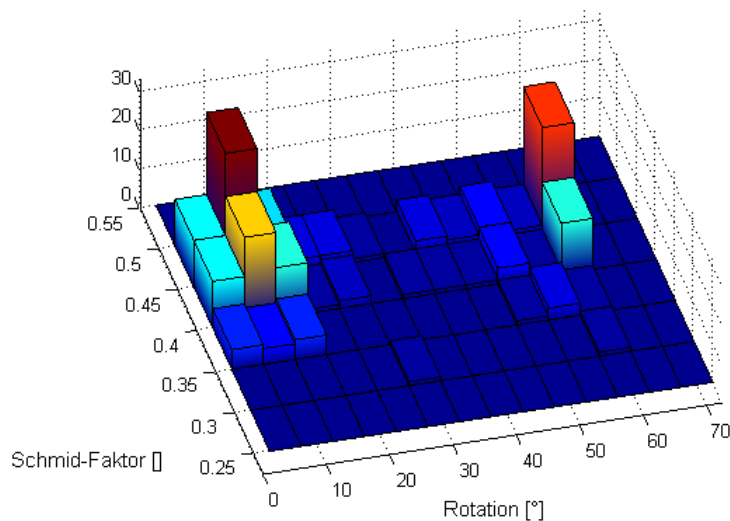


Abb. 6.16.: Bivariantes Histogramm von Rotation und Schmid-Faktoren einzelner nachverfolgter Kristallite. Rotationen kleiner als 5° sind nicht dargestellt.

Schmid-Faktor von $\sim 0,5$. Das deutet darauf hin, dass dieses langsame Wachstum ebenfalls vom Schmid-Faktor beeinflusst ist und somit versetzungsbasiert abläuft.

Die bereits beschriebenen lokalen Beobachtungen wurden automatisch global an nachverfolgten Kristalliten in einem bivarianten Rotation-Schmid-Faktor-Histogramm dargestellt (Abb. 6.16). In diesem Fall wurde zur Rotationsberechnung jeweils die Orientierungskarte i mit der $i+1$ verglichen. Der Schmid-Faktor wurde dabei von der i -ten Karte entnommen. Die manuellen Beobachtungen wurden damit bestätigt. Es traten neben der Kleinwinkelrotationen $< 15^\circ$ vorwiegend 60° Rotationen mit einem hohen Schmid-Faktor $> 0,4$ auf. Die Kleinwinkelrotationen sind hauptsächlich auf die Biegung zurückzuführen. Die Ergebnisse der Schmid-Faktorenanalyse weisen auf Grund der Biegung und der lokalen Spannungsrichtung, die von der Globalen abweichen kann, eine bestehende Unsicherheit auf. Möglicherweise könnte die Analyse auch durch das schrittweise durchgeführte Zugexperiment beeinträchtigt sein.

Simulation

Es stellte sich die Frage, wie übertragbar die Ergebnisse der Experimente am Dünnsfilm auf größere Probenvolumina sind. Zwar ist das Verständnis des Deformationsverhaltens von Dünnsfilmen an sich interessant, da zahlreiche Anwendungen im Bereich von z.B. flexibler Elektronik vorhanden sind, jedoch kann die lokale Information aus Experimenten am Dünnsfilm auch zur Weiterentwicklung von Bulkmaterialien beitragen.

Zu dieser Fragestellung simulierte Jonathan Schäfer zwei Szenarien. Der eine Probensatz entsprach den dünnen Filmen, indem offene Randbedingungen bei der Simulation vorgegeben wurden (obc Probe). Im anderen Fall wurde die Simulation mit periodischen Randbedingungen durchgeführt (pbc Probe). Periodische Randbedingungen können nur als Trend in Richtung Bulkmaterial angesehen werden und eine vollständige Übertragung der Ergebnisse auf Bulk ist nicht möglich. Trotzdem sollte der Vergleich einen Hinweis auf Dickeneffekte liefern.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 zusammengefasst. Jeweils die Spannung, Versetzungsdichte und der Anteil der Atome an Zwillingsgrenzen ist gegenüber der Dehnung aufgetragen. Im Allgemeinen zeigen die Analysen einen ähnlichen Kurvenverlauf für beide Szenarien (obc und pbc), unabhängig vom Beladungszustand der Körner mit Zwillingsgrenzen. Die obc Probe zeigte geringere max. Spannung (Abb. 6.17a-c) und geringere Versetzungsdichte (Abb. 6.17d-f) bei höheren Dehnungen. Bei der

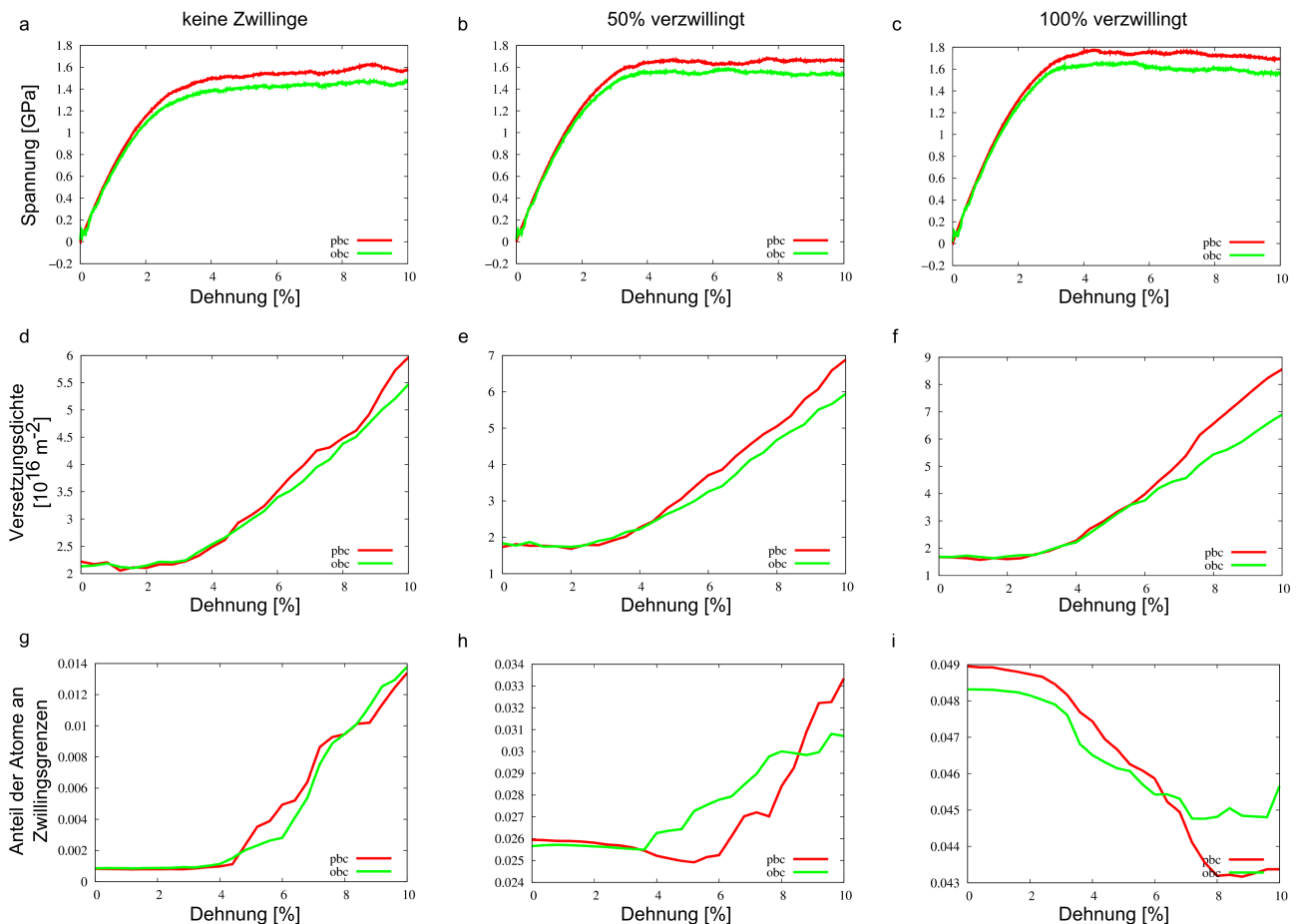


Abb. 6.17.: Ergebnisse aus MD-Simulationen: a-c) Spannungs-Dehnungskurven; d-f) Darstellung der Versetzungsdichte gegenüber der Dehnung; g-i) Darstellung des Anteils von Atomen in Zwillingsgrenzen gegenüber der Dehnung von unverzwilligtem Au (a, d, g), Au dessen Körner zu 50% mit Zwillingen beladen ist (b, e, h) und verzwilligtem Au (c, f, i) im Ausgangszustand, jeweils für simulierte Proben mit offenen Flächen (grün) und periodisch weitergeführte Grenzflächen (rot).

obc Probe konnten sich die durch die angelegte Spannung im Inneren der Probe entstandenen Versetzungen an der Oberfläche abbauen, was die geringere Versetzungsdichte gegenüber der pbc Probe erklärt. Die Differenz der Versetzungsdichte zwischen beiden Szenarien nahm mit der Dehnung und der Anfangszwillingsdichte zu. Dementsprechend zeigte die zwillingsfreie Au Probe einen vergleichbaren Kurvenverlauf für die Zwillingsdichten (Abb. 6.17g), da auch hier die Versetzungsaktivität ähnlich war. Die geringere Versetzungsaktivität der obc Probe führte bei den Proben mit zwillingsbeladenen Körnern zu geringerer Zwillingsaktivität, jedoch mit gleichen Trends. Einzig der Kurvenverlauf der Zwillingsaktivität der pbc Probe fiel heraus (Abb. 6.17h). Zwischen 0% und 5% verhielt sich die pbc Probe eher wie die mit Zwillingen voll beladenen Au Probe (Abb. 6.17i), die Zwillingsdichte nahm tendenziell ab. Danach nahm die Zwillingsdichte zu, wie es bei der zwillingsfreien Probe der Fall war (Abb. 6.17g-i). Die Zwillingsabnahme bei anfänglich hoher Zwillingsdichte und umgekehrt, die Zunahme bei geringer Zwillingsdichte, entspricht der Beobachtung an Pd des Abschnitts 5.

Abbildung 6.18 zeigt Querschnitte durch die getesteten Proben in verschiedenen Dehnungszuständen. Die obc Probe zeigte in allen drei Beladungszuständen höhere Gitterspannungen an den offenen Flächen als die pbc Probe. Diese Unterschiede und die leicht unterschiedlichen Kurvenverläufe deuten darauf hin, dass ein Einfluss der vergrößerten Oberfläche von Dünnschichten im Vergleich zu Bulkvolumenten vorhanden ist. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen, bei denen *in-situ* an ~ 50 nm dünnen Filmen

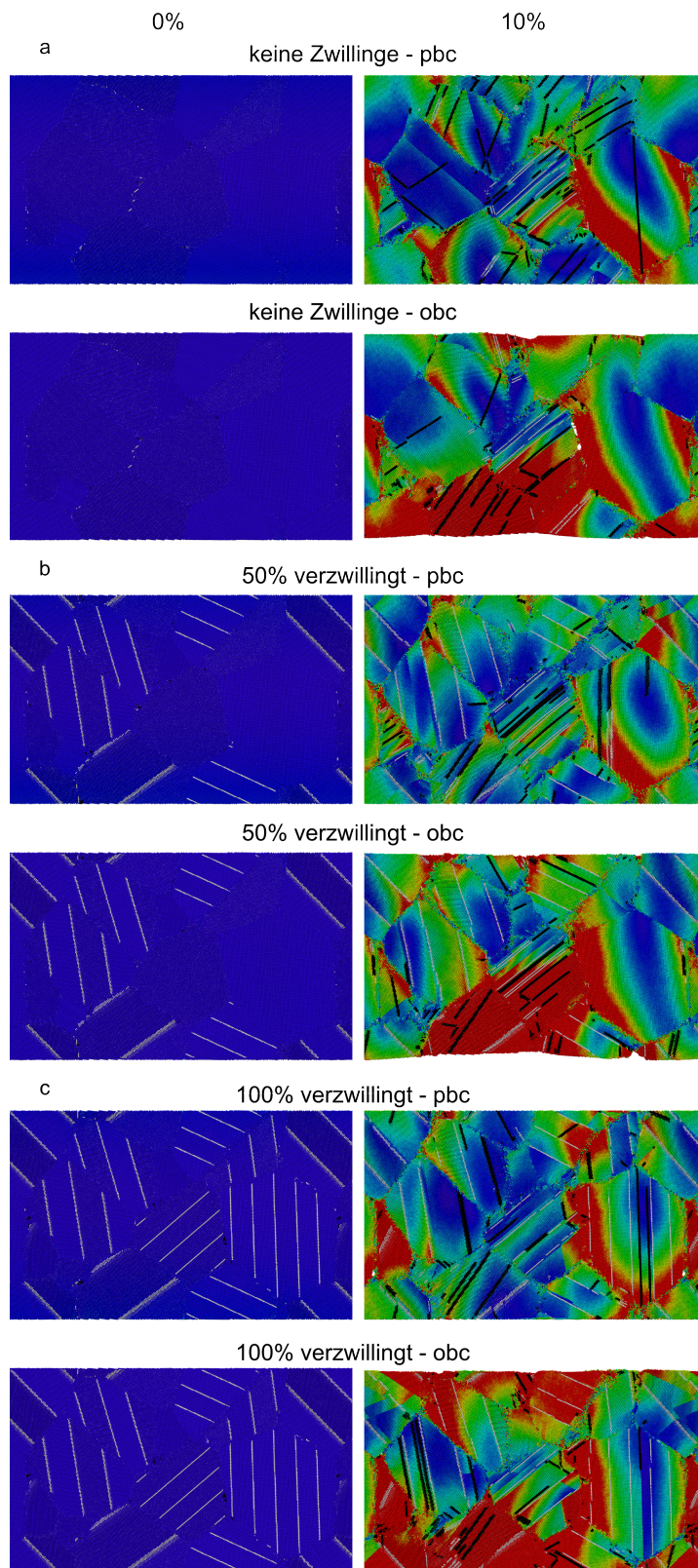


Abb. 6.18.: Simulationen im Ausgangszustand und nach 10% Dehnung von unverzwillingtem Au (a), Au dessen Körner zu 50% mit Zwillingen beladen ist (b) und verzwillingtem Au (c) im Ausgangszustand. Farbcodierung entspricht der Gitterspannung (blau= entspannt, rot= gespannt, Zwillingsatome (weiß), Stapelfehler (schwarz)).

(Abb. 6.5, 6.6) weniger Kornwachstum beobachtet werden konnte als *ex-situ* an 1 μm dicken Filmen (Abb. 3.12, 5.5).

Die große Ähnlichkeit der globalen Kurven und die feinen, aber sichtbaren Unterschiede in den beiden Szenarien sprechen dafür, dass prinzipielle Deformationsmechanismen, die im Dünnsfilm beobachtet wurden, auf Bulk weitestgehend übertragen werden können, jedoch die Gewichtung der Mechanismen eine andere ist. Im Bulk sind mehr Nachbarn und Korngrenzen vorhanden, die dem Material mehr Freiheiten der Atomdiffusion und damit andere Wege der Anpassung auf die angelegte Spannung bieten als im Dünnsfilm.

6.1.3 Fazit

In diesem Abschnitt wurde eine neue Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die kristallografischen Änderungen in einem *nc* Metallfilm während einer mechanischen Verformung im TEM lokal (einzelne Körner) und global (gemittelt über alle detektierten Körner) direkt nachzuvollziehen und zu quantifizieren. Die Kombination aus *in-situ* mechanischer Verformung und ACOM-STEM lieferte volle kristallografische Information, die gegenüber klassischen BF/DFTEM- und HRTEM-Methoden die Anwendung von zusätzlichen, zuverlässigeren und quantitativeren Auswertemethoden ermöglicht. Unter Verwendung von *nc* Au mit einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 52 \text{ nm}$ und $\sim 60 \text{ nm}$ Filmdicke wurden die Auswertemöglichkeiten dargestellt, die detaillierte Aussagen über Korngröße und -rotation sowie Zwillingsaktivität während der Dehnung gaben. Damit konnte unter anderem klar zwischen einem „Probe-Biegen“ und einem „Probe-Ziehen“ unterschieden werden.

Direkt während des ersten Biegens bis zum Anfang des Ziehens wurde mikroplastisches Verhalten beobachtet, das global in keinem signifikanten Kornwachstum resultierte. Jedoch wurde lokale plastische Verformung an kleinen Kristalliten beobachtet, die zum Vorteil von benachbarten größeren Körnern schrumpften und damit anomales Kornwachstum zeigten. Weiterhin zeigten andere Kristallite Zwillingsaktivität und Rotation. Bei höheren Dehnungszuständen wurde ein signifikanter makroskopischer Anstieg in der globalen Korngröße beobachtet, der lokal von weiterer Zwillingsaktivität und Rotation begleitet wurde. Die Kornrotation war dabei der am schwierigsten nachweisbare Deformationsmechanismus. In den Rohdaten war es klar ersichtlich, dass sich Kristallite lokal zu einem größeren Kristallit/Korn verbanden. Dies spricht für Kornrotation. Jedoch ist die Agglomeration kleinster Körner mit der hier beschriebenen Auswerteroutine des manuellen Auswählens von einzelnen Kristalliten, die dann automatisch durch die Zugserie nachverfolgt werden, kaum zu erfassen. Die nachverfolgten Kristallite waren lediglich die, die in allen Orientierungskarten per Auge detektiert wurden. Eine automatische Erfassung bot sich nicht an, da sich die Kornanordnung mit der plastischen Verformung änderte und lokale Verschiebungen zwischen den Bildern trotz Bildausrichtung vorhanden waren. Somit mag ein Teil der Kristallite, die einen Anteil der plastischen Verformung trugen, mit dieser Methode der Einzelkornauswertung unberücksichtigt geblieben sein. Dennoch sollte sich diese lokal unberücksichtigte Aktivität global auswirken und somit trotzdem erfasst worden sein.

Die absoluten Kristallitrotationskarten hatten sich als beste Darstellung der Kristallitrotation erwiesen. Die vektoriellen Rotationskarten mögen zusätzliche Informationen geben, jedoch bedarf es für ein tieferes Verständnis weiterer Analysen, z.B. inwieweit die Kristallitorientierung oder Kristallsymmetrien einen Einfluss auf die vektorielle Rotation hat. Da mit den absoluten Rotationskarten das Ziel, die Kornrotation auf einem darunter liegenden Biegegradienten zu detektieren, erreicht wurde, wird im Folgenden lediglich auf die absoluten Rotationskarten eingegangen.

Mit den absoluten Rotationskarten konnten neben dem Kornwachstum CSL-Aktivitäten und Kleinwinkelrotationen ($< \sim 15^\circ$) als Deformationsmechanismen von *nc* Au nachgewiesen werden. Eine weitere Einordnung der Ergebnisse in den Zusammenhang erfolgt in der abschließenden Diskussion dieses *in-situ* Abschnittes 6.6.

6.2 In-situ TEM-Zugexperiment an nc Pd

Die prinzipielle Herangehensweise der Präparation und Auswertung wurde in Abschnitt 6.1.1 ausführlich erläutert. In den folgenden drei Abschnitten (6.2, 6.3, 6.4) zu nc AuPd-Systemen werden im Material und Methodenteil lediglich die Änderungen zu dem in Abschnitt 6.1 ausführlich beschriebenen Experiment dargelegt und abschließend ein Fazit gezogen.

6.2.1 Material und Methode

Pd-Dünnsfilme wurden mit HF-Magnetron-Sputtern unter Verwendung eines Targets mit 2“ Durchmesser und 99,99% Reinheit abgeschieden. Als Substrat wurden TEM-Probenetze „holycarbon films R2/1 + 2 nm C“ (Quantifoil) verwendet, die Kreise mit dem Durchmesser von 2 μm im Abstand von 1 μm haben. Die Dicke des aus Kunststoff und Kohle bestehenden Netzes ist laut Herstellerangabe 20 nm. Darüber wurde ein 2 nm dicker Kohlefilm gelegt. Wie in Abschnitt 6.4 und A.1.2 beschrieben, wurde die Dicke des Kunststoff-Kohlefilms zu ~ 32 nm bestimmt. Das Substrat wurde anschließend in die Sputterkammer transferiert und mit Pd in 5 Zyklen für jeweils 50,38 s bei 60 W Leistung und einem Ar-Sputterdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar beschichtet. Der quadratische Mittelrauwert *RMS* im Stegbereich wurde mit dem AFM zu 1,3 nm bestimmt (Abb. 6.20a, b). Obwohl auch diese Proben wie zuvor die

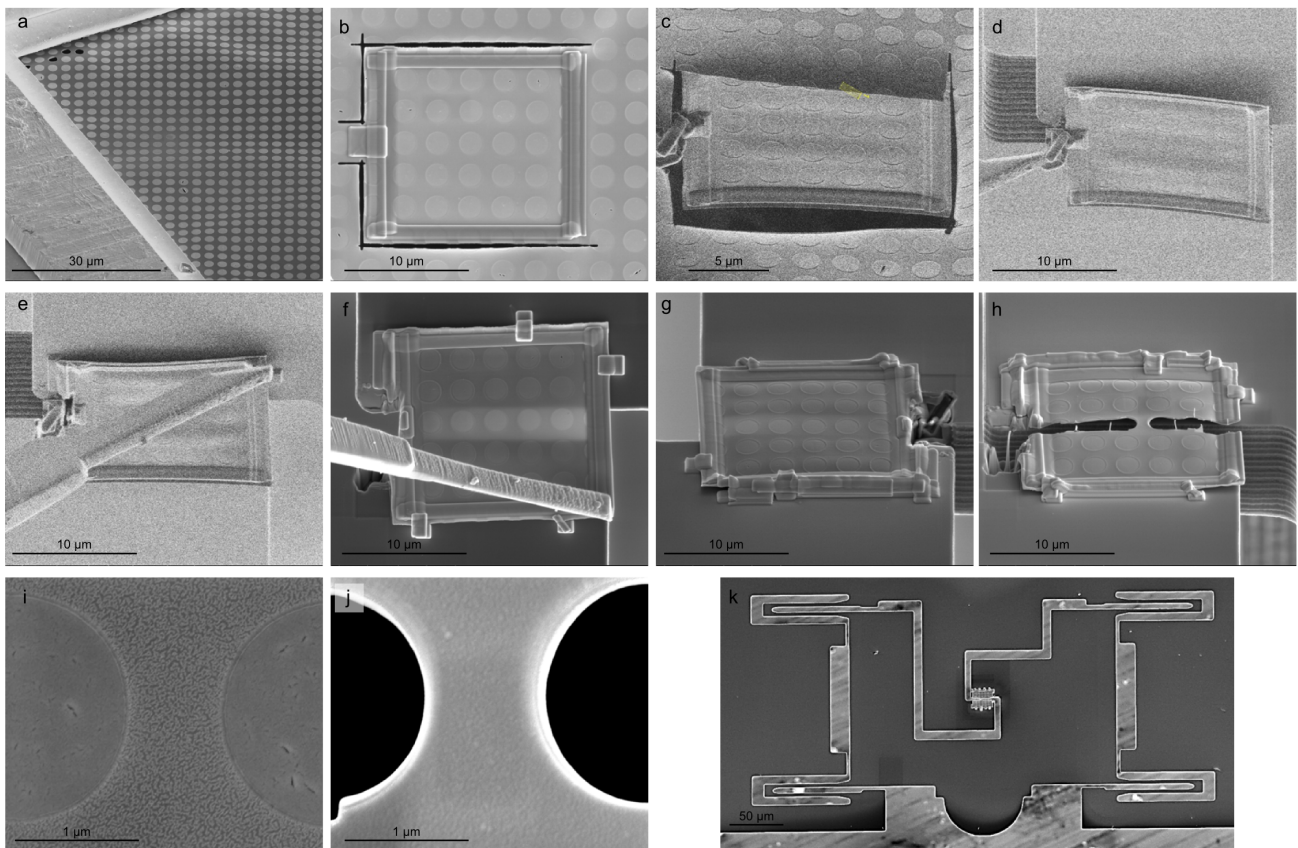


Abb. 6.19.: a-k) Präparation des abgeschiedenen Metallfilms für *in-situ* Zugexperimente: a) Ausgangsprobe: TEM-Probenetz „Holy-Carbon-Film“, auf dem ein Metallfilm abgeschieden wurde. b) Abscheidung von Pt Rahmen und Vorschnitt. c) Befestigung des Mikromanipulators mit Pt-Abscheidung und Freischneiden der Probe. d) Proben transfer zum PTP-Chip. e) Glätten des Films mit Mikromanipulator. f) Abscheidung von Pt zur Befestigung des geglätteten Films. g) Transferierter und befestigter Film vor Feinschnitt. h) Feinschnitt der Zug-Probe. i) Referenzaufnahme der Probe. j) Zugprobe nach Fertigstellung. k) Zugprobe im PTP Chip.

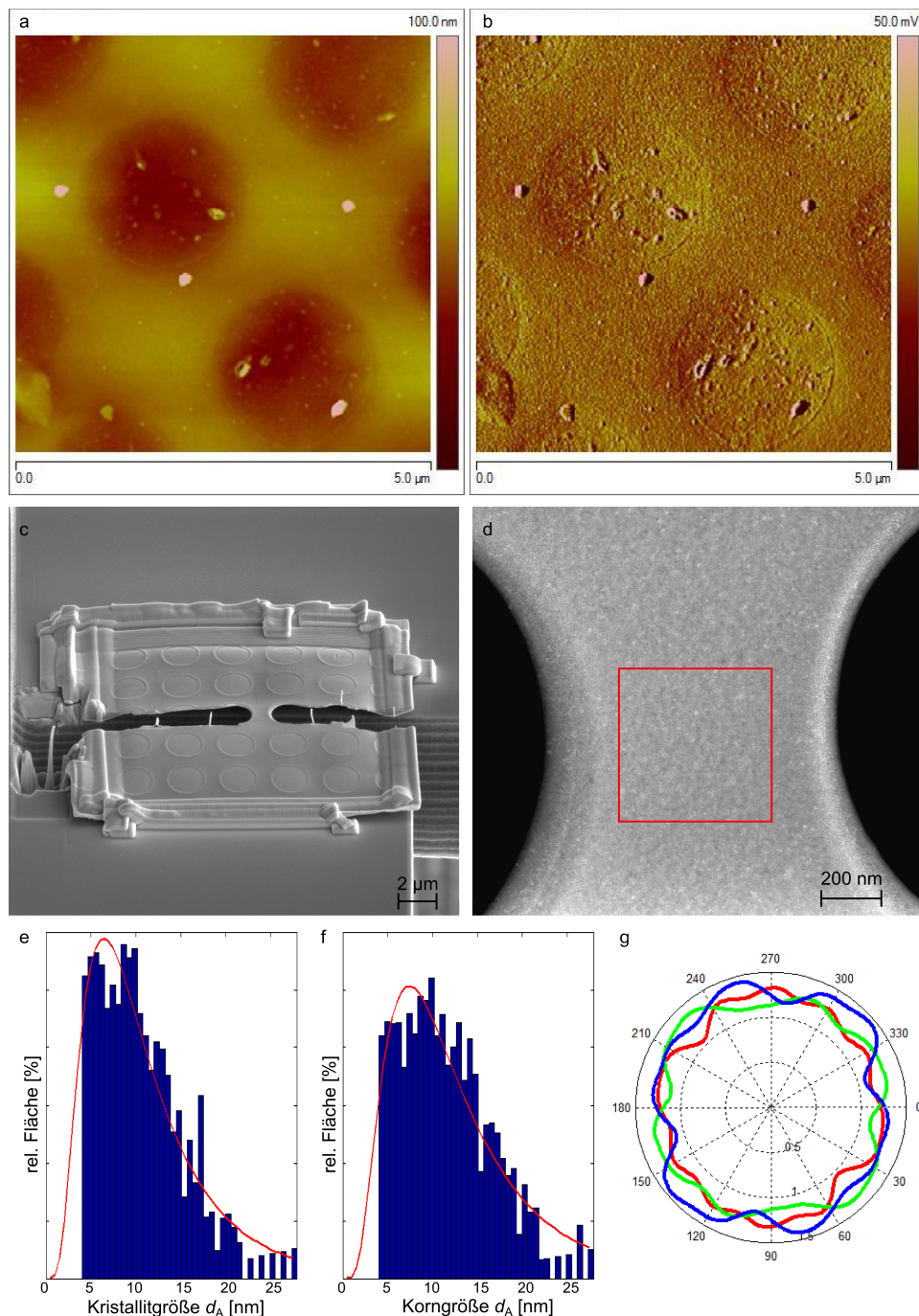


Abb. 6.20.: a, b) AFM-Messungen [Paul Vincze]: AFM-Höhenprofil (a) und -Amplitude (b) der gesputterten Pd Filme auf Kohlefilm. c) Übersichtsbild der auf dem PTP befestigten Probe. d) μ p-STEM Übersichtsbild der Probe im Bereich der ACOM-STEM Bildaufnahme (rotes Quadrat). e, f) Flächengewichtete Kristallit- (e) und Korngrößenhistogramm (f). g) Texturplot des Ausgangszustandes (rot=[100], grün=[110], blau=[111] Kristallorientierung, Zugrichtung ist in vertikaler Richtung).

nc Au Proben bei 6 °C für ein Jahr gelagert wurden, war kein Kornwachstum feststellbar (Abb. 6.20d). Die Filmdicke wurde aus EFTEM-Dickekarten nach Entfernung des Kohlefilms zu 61 nm bestimmt. Für den Transfer des Pd/C-Films aus dem TEM-Probenetz zum PTP von Hysitron wurde die Präparation, wie in Abb. 6.19 beschrieben, durchgeführt. Die entstandene bikonkave Zugprobe hatte ungefähr 1 μ m Breite an der schmalsten Stelle und ungefähr 1,9 μ m Länge zwischen der Zugzonen-Lücke des PTP Chips

(Abb. 6.20c, d). Mit dem PTP-Chip auf dem Picoindenter festgeschraubt, wurde der gesamte Halter für 15 Min. im Ar-Plasma gereinigt.

Die verwendeten ACOM-STEM-Einstellungen sind in Abschnitt A.1.4 Tabelle A.1 zusammengefasst. Das kraftkontrollierte *in-situ* TEM-Zugexperiment wurde wie folgt durchgeführt:

1. Eine ACOM-STEM-Orientierungskarte wurde als Referenz vor dem Zusammenbringen von Indenterspitze des Picoindenters und dem PTP-Chip aufgenommen.
2. Das Zugexperiment wurde kraftkontrolliert durchgeführt (Tabelle A.1). Während des Kraftanstieges wurden μp -STEM Bilder aufgenommen, die zur Bestimmung der wahren Dehnung dienten (siehe Anhang A.3.2).
3. Bei definierten Kräften wurde das Zugexperiment unter Beibehaltung der Kraft für 50-60 Min. angehalten, um ACOM-STEM-Orientierungskarten zu den entsprechenden Zuständen aufzunehmen. μp -STEM Referenzbilder vor und nach der Aufnahme der Orientierungskarten dienten der Kontrolle von Drift, während der Aufnahmen der Orientierungskarten.
4. Nach dem Zerreißen des Films bei 7,3% Dehnung (3,5 GPa Spannung) wurde die angelegte Kraft noch einmal auf 10 μN eingestellt, um eine weitere Orientierungskarte aufzunehmen. Die 10 μN dienten der Verdeutlichung des Risses.
5. Zur Bestimmung der Federkonstante des PTP-Chips wurde mit den selben Einstellungen wie zuvor ausgehend vom Nullpunkt eine weitere Kraft-Weg-Kurve aufgezeichnet.

Die Datenanalyse der ACOM-STEM-Orientierungskarten erfolgte wie zuvor (Abschnitt 3.2). Die einzelnen Parameter sind der Tabelle A.1 zu entnehmen. Da dieselben Filteroptionen auf alle Orientierungskarten dieser Messserie angewendet wurden, ist davon auszugehen, dass die Vergleichbarkeit trotz eingeschränkter Zuverlässigkeit (siehe Abb. 6.23) der Ausgangsdaten gegeben ist. Es besteht dennoch die Möglichkeit, dass übereinanderliegende Körner konkurrierten und in verschiedenen Zuständen unterschiedlich zur Geltung kamen.

6.2.2 Ergebnisse

Spannungs-Dehnungskurve

Im Vergleich zu dem auslenkungskontrollierten Zugexperiment im vorangegangenen Abschnitt ist hier im kraftkontrollierten Zugexperiment eine erhöhte Stabilität deutlich sichtbar. Die Kraft wurde in 6 Stufen gleichmäßig erhöht, ohne den Film zwischen den Kraftstufen zu relaxieren (Abb. 6.21a). Insgesamt wurden 7 Orientierungskarten aufgenommen. Die daraus resultierende Auslenkung der Zugbacken folgte den Kraftstufen ohne große Schwankungen nahezu linear (Abb. 6.21b). Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist ersichtlich, dass innerhalb der Messgenauigkeit keine Kriechdehnung während der Aufnahme der Orientierungskarten vorlag, da alle Punkte, mit Ausnahme des ersten und letzten Punktes, doppelt vertreten sind (Abb. 6.21c). Die Auswertung erfolgte manuell aus den μp -STEM Bildern. Da während der Kraftplateaus keine weitere Auslenkung zu beobachten war, wurden die aus Zug-Videos mit DICT automatisch generierten Auslenkungen in Abb. 6.21b nahtlos aneinandergesetzt.

Ein Übergang von elastischer zu plastischer Verformung wurde nicht beobachtet. Spannungs-Dehnungskurven aus Zugexperimenten an ungefähr 1 μm dicken Magnetron-gesputterten PdAu-Filmen auf Polyimid zufolge, sollte ein elastischer zu plastischem Übergang bei ungefähr 4% zu erwarten sein (Abb. 5.4) [242]. Der nahezu lineare Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve wurde nicht erwartet und ist eher der Datenaufnahme und -verarbeitung zuzuschreiben als dem Material selbst. Bei einem kraftkontrollierten Zugexperiment ist kein ausgeprägter plastischer Bereich zu erwarten. Sobald das Material nachgibt,

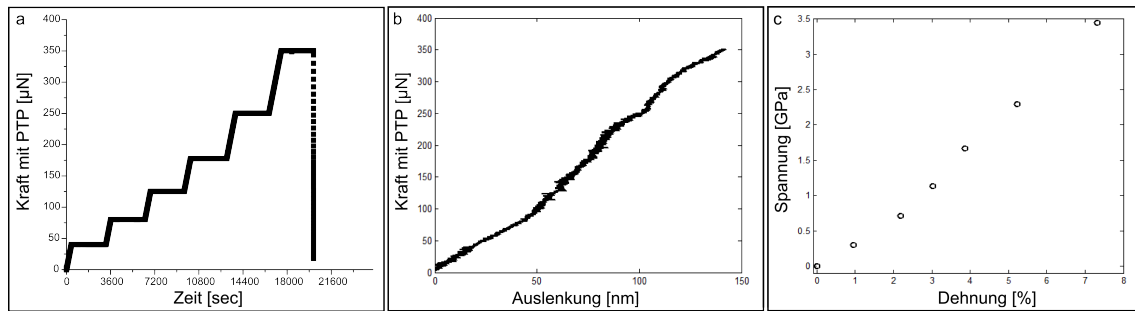


Abb. 6.21.: a) Kraft-Zeit-Kurve, die den Verlauf des Experiments zeigt. Die Kraft ist die Gesamtkraft von Dünnsfilm und PTP-Chip. b) Kraft-Auslenkungskurve. c) Spannungs-Dehnungs-Kurve der Zugprobe.

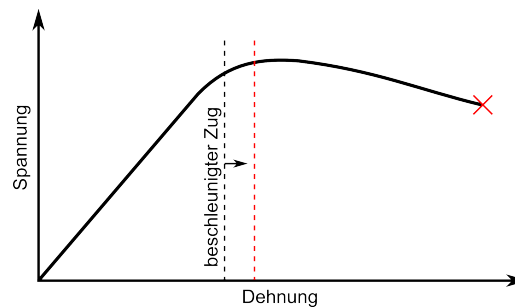


Abb. 6.22.: Schematische Darstellung einer Spannungs-Dehnungskurve mit Entfestigung der Probe. Der Risspunkt ist mit einem roten Kreuz markiert. Im Fall eines kraftkontrollierten Zugversuchs setzt ein sich beschleunigender Zug ab der schwarzen, gestrichelten Linie ein und führt zum vorzeitigen Versagen bei der roten, gestrichelten Linie.

gleicht die Zugapparatur dies mit einer schnelleren Dehnrates aus, so dass im eigentlichen plastischen Bereich ein sich beschleunigender Zug einstellt. Daher ist ein frühzeitiges Versagen der Zugprobe zu erwarten (Abb. 6.22). Auch können Kerben am Rand der Probe, die beim Zuschneiden mit der FIB entstanden, ein frühzeitiges Versagen fördern. Darüber hinaus wurde in dieser Darstellung der Kohlefilm nicht abgezogen, um den Fehler auf die Messung nicht zu erhöhen. Die unzureichend definierten Geometrien der Zugproben vom Kohlefilm alleine (Abb. A.4) und in Kombination mit einem Metallfilm (Abb. 6.19) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Absolutdarstellung der mechanischen Eigenschaften. Für Vergleichszwecke innerhalb dieser Messserie ist dies allerdings zu tolerieren, da die Proben qualitativ vergleichbar sind.

Die maximale Spannung des Au-Films alleine reduzierte sich unter Berücksichtigung der in Abschnitt A.1.2 gemessenen Kraft des Kohlefilms mit Gleichung 5.1 auf $\sim 1,7$ GPa.

Orientierungskarten und Korndarstellung

Die Orientierungskarten in Abb. 6.23 zeigen die Kristallorientierungen überlagert mit der Zuverlässigkeit in Schwarz. Diese ist bei größeren Kristalliten weitgehend gut und bildet damit Inseln mit zuverlässigen Kristalliten. Ausgehend von diesen Orientierungskarten wurden die Kristallite erkannt und gefiltert (Abb. 6.24). Da der Riss durch die beobachtete Fläche ging, wurde nur ein Teil der ursprünglichen Orientierungskarten zur Kornerkennung herangezogen. Die ausgewertete Fläche war in allen Kornkarten vergleichbar. Die quantitative Analyse ergab ungefähr gleichachsige Kristallite mit einer mittleren Kristallitgröße von $d_N(\text{Kristallit}) = 7$ nm und $d_A(\text{Kristallit}) = 10$ nm sowie einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 7$ nm und $d_A(\text{Korn}) = 12$ nm für den Ausgangszustand. Die Größenverteilung der Kristallite entsprach näherungsweise einer log-Normalverteilung (Abb. 6.20e, f). Es wurde eine leichte 6-zählige-Symmetrie der

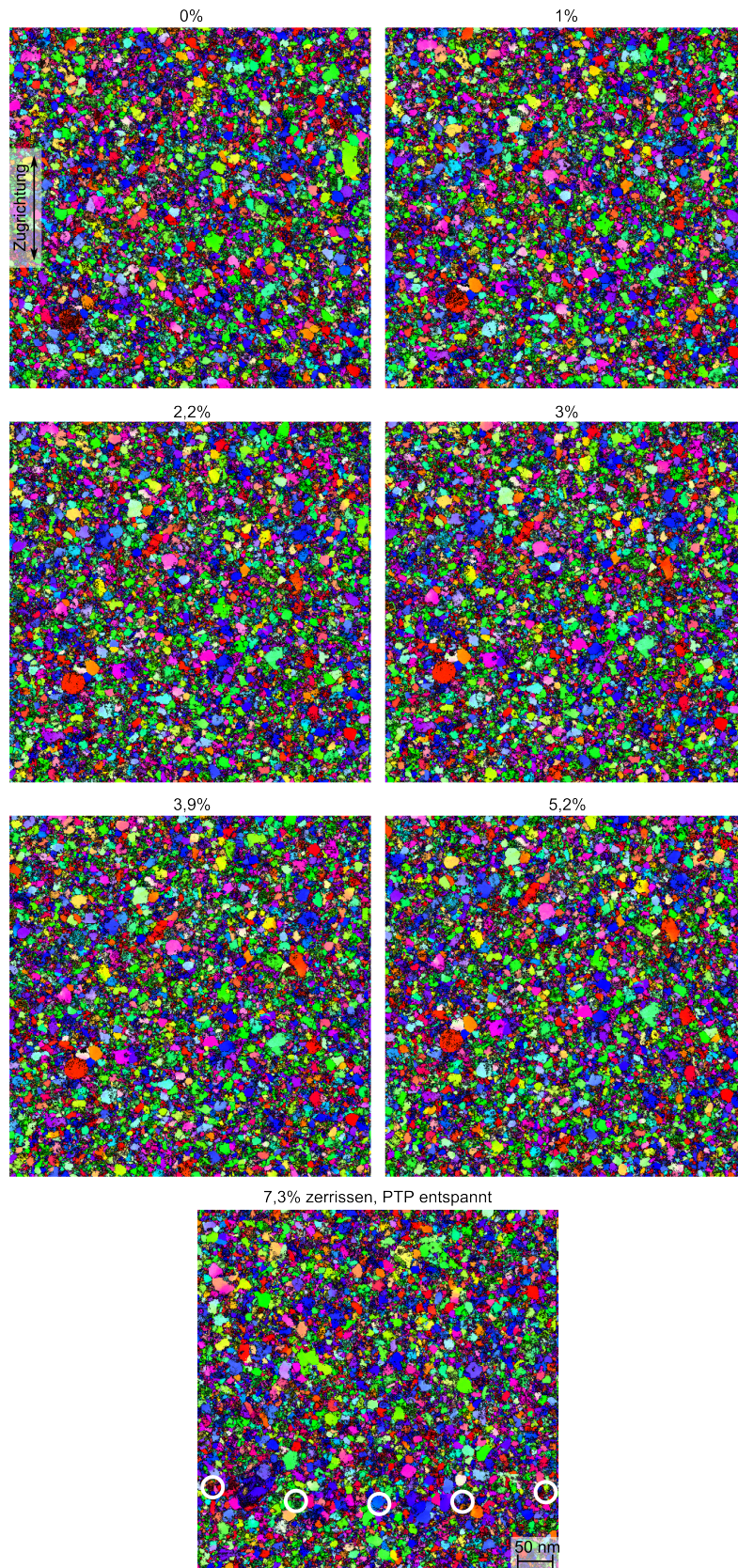


Abb. 6.23.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung. Die Bruchkante im letzten Bild bei 7,3% Dehnung ist mit weißen Kreisen markiert.

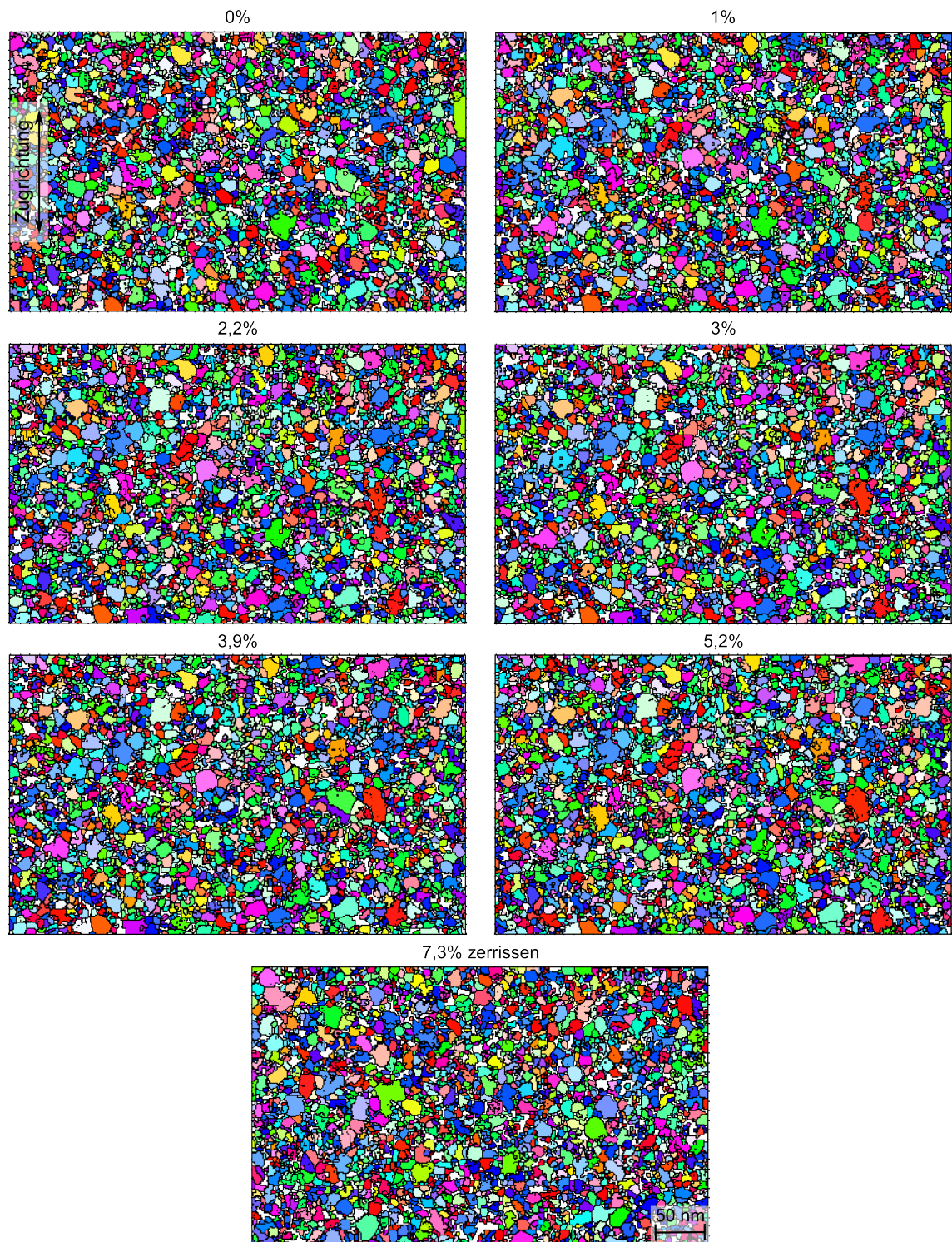


Abb. 6.24.: ACOM-STEM-Orientierungskarten nach Filtern und Kornerkennung in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung.

Textur für die Kristallorientierungen $\{110\}$ und $\{111\}$ beobachtet (Abb. 6.20g).

Da nach Zerreißen des Films die Kristallite kaum wiedererkannt wurden, ist die Ausrichtung der Orientierungskarten gegeneinander möglicherweise fehlerbehaftet (Abb. 6.24). Die weiteren Auswertungen beschränken sich daher auf die Zustände bis 5,2% Dehnung.

Lokale Auswertung

Eine globale Auswertung von Korngröße und Zwillingsdichte ist auf Grund von statistischem Rauschen auf den Orientierungskarten nur eingeschränkt zuverlässig. Daher wird an dieser Stelle nicht auf die globale Auswertung eingegangen, sondern es wird auf den Anhang Abschnitt A.1.1 verwiesen. Im Folgenden werden lokale Beobachtungen von Kornwachstum und -rotation sowie Zwillingsaktivität analysiert.

Abb. 6.25 zeigt die Veränderung von drei nachverfolgten Körnern in den Orientierungskarten und deren Veränderung der Korngröße gegenüber der Dehnung. Zwei Körner wuchsen um $\sim 120\%$ bis 5,2% Dehnung, das dritte um $\sim 40\%$.

Wie aus Abb. 6.26 ersichtlich ist, kann eine globale Probenreorientierung ausgeschlossen werden. Kristallite, die eine Rotation zeigten, sind wahllos über das Bild verstreut. Neben den Rotationen $20 - 65^\circ$ (Abb. 6.27) wurden Rotationen zwischen $4 - 6^\circ$ beobachtet. Dies könnte darauf hindeuten, dass die größeren Rotationen ($> 10^\circ$) CSL-Symmetrie-Umklappprozesse waren, bei denen partielle Versetzungen innerhalb des Korns zu Stapelfehlern und später zu Zwillingen führten (siehe dazu auch Abb. 5.9), während die kleineren Rotationen ($4^\circ < x < 10^\circ$) vermutlich zumindest teilweise von Versetzungen innerhalb der Korngrenzen getragen wurden (Abb. 1.2). Weiterhin ist aus den Rotationskarten ersichtlich, dass die Anzahl der rotierten Kristallite mit der Dehnung zunahm.

Abb. 6.28 zeigt die Schmidfaktorkarten. Da der Film vor und während des Zugs, den Rotationskarten zufolge, glatt war, war der verwendete Spannungstensor entlang der y-Achse ausreichend. Die automatische Auswertung der Rotation der nachverfolgten Kristallite mit deren Schmid-Faktoren ist im bivarianten Histogramm in Abb. 6.29 dargestellt. Es sind zwei Peaks jeweils mit hohen Schmid-Faktoren zu erkennen, einen um 35° und einen um 55° . Für die $\Sigma 3$ - und 9-Symmetrien sind beide Peaks $\sim 5^\circ$ zu niedrig. Es ist nicht ganz auszuschließen, dass dies mit der Uneindeutigkeit der Daten bzw. dem Uneindeutigkeitsfiltern zusammen hängt. Weiterhin sind Peaks bei 40° und 60° sowie bei $< 10^\circ$ zu erkennen.

6.2.3 Fazit

Das kraftkontrollierte Zugexperiment stellte sich gegenüber dem auslenkungskontrollierten Zugexperiment als zuverlässiger heraus. Im auslenkungskontrollierten Zugexperiment wurde eine Drift des Messkopfes festgestellt, so dass die gemessene Auslenkung an der Probe mit der Zeit variierte. Hingegen besteht beim kraftkontrollierten Zugexperiment die Möglichkeit, dass das Material bei einer konstant gehaltenen Kraft mit der Zeit relaxiert. Die Relaxation würde zu einer vergrößerten Auslenkung der PTP-Backen während des Haltesegments führen. Es konnte jedoch keine Relaxation des Materials während der Haltesegmente im kraftkontrollierten Zug festgestellt werden. Möglicherweise könnte dies auch an den steifen Federn des PTPs mit 450 N/m und des Substrats liegen, weniger am Materialverhalten selbst. Ist die Kraftdifferenz ΔF der Relaxation gering im Vergleich zur angelegten Kraft, die nötig ist, die PTP-Backen auseinanderzudrücken und den Kohlefilm mit dem Metallfilm zu dehnen, wird sich die Relaxation kaum in einer messbaren Auslenkung äußern. Das Verhältnis von PTP-Kraft zu Probenkraft mit Substrat war bei nc Pd ungefähr 1:1,6. Unter Berücksichtigung des Kohlefilms ergibt sich das Verhältnis von PTP-Kraft und Kraft vom Kohlefilm zur Kraft vom Metallfilm alleine zu ungefähr 1:2,1.

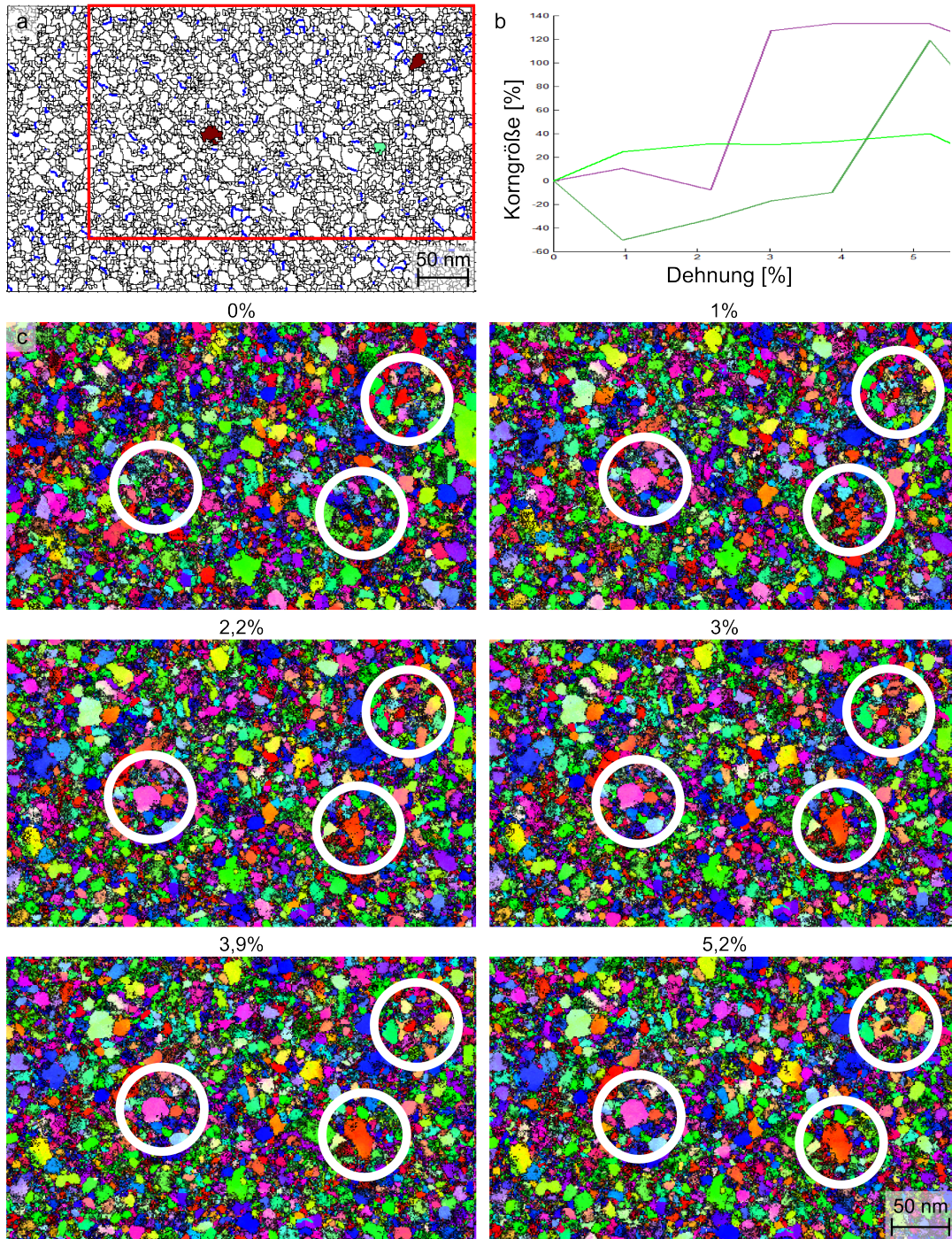


Abb. 6.25.: a) Übersichtsbild mit drei nachverfolgten Körnern. b) Änderung der Korngröße gegenüber der Dehnung für drei nachverfolgte Körner. c) Vergrößerte ACOM-STEM-Orientierungskarten (rotes Rechteck in (a)) überlagert mit der Zuverlässigkeit für verschiedene Dehnungszustände. Die in (a) und (b) nachverfolgten Körner sind mit Kreisen markiert.

Wie in den Orientierungskarten zu sehen ist, war die Zuverlässigkeit der Orientierungskarten der nc Pd Probe eingeschränkt. Drei Punkte sprechen dafür, dass die Ergebnisse dennoch nicht zufällig sind. Erstens zeigte die Probe ein Kornwachstum mit geringen Schwankungen (Abschnitt A.1.1). Zweitens war die automatische Kristallitnachverfolgung an zahlreichen Kristalliten möglich. Drittens zeigt das bi-variante Histogramm eine gute Korrelation von CSL-Umklappprozessen und hohem Schmid-Faktor. Bei zufälligen Prozessen wären zufällig verteilte Schmid-Faktoren zu erwarten.

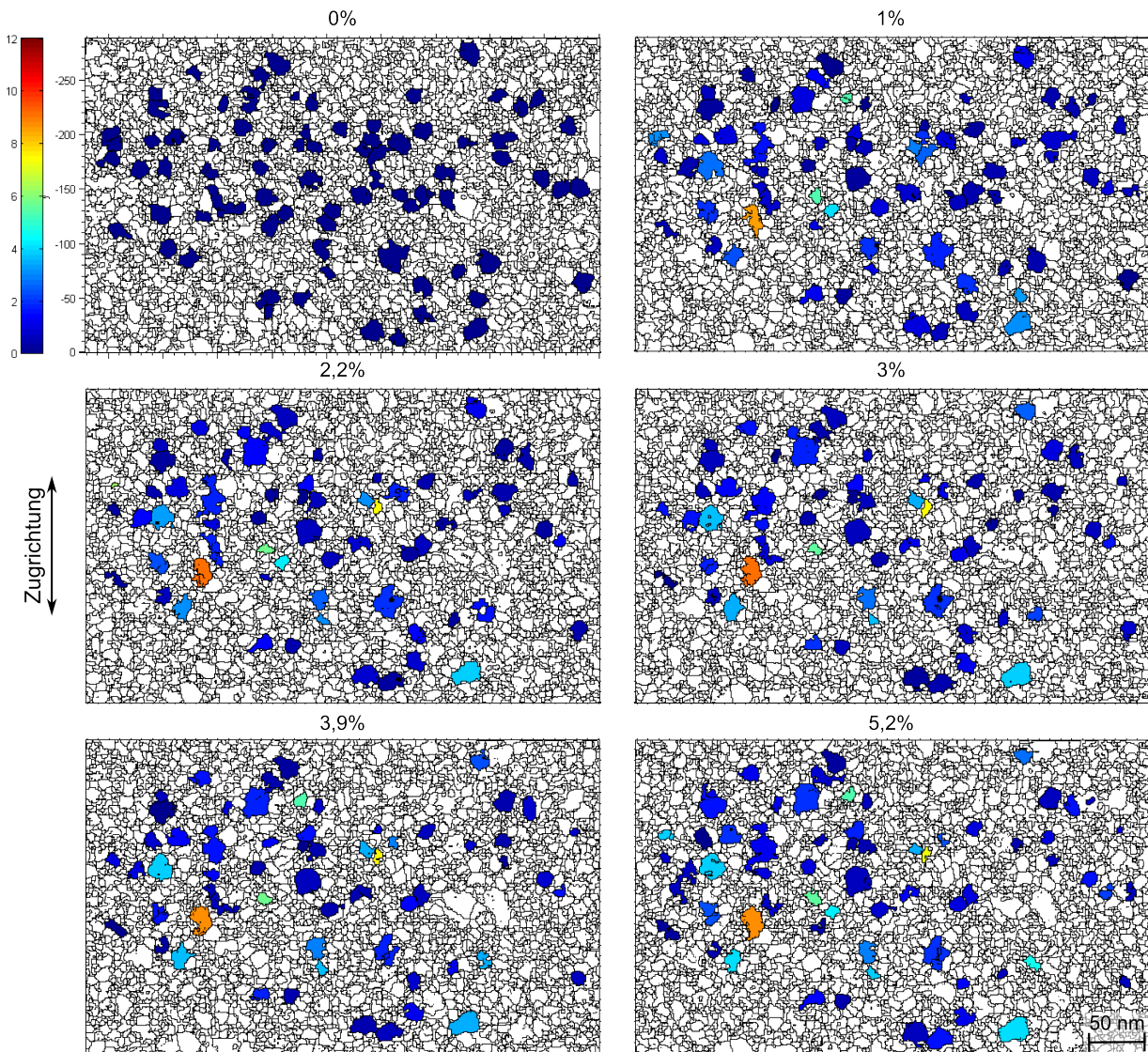


Abb. 6.26.: Kristallitrotationskarten: Die Rotation der nachverfolgten Kristallite im Vergleich zum Ausgangszustand ist farblich auf die Kristallite projiziert. Kristallite die eine Kristallitrotation von über 12° aufweisen, sind nicht dargestellt.

Neben den CSL-Umklappprozessen wurden auch Kleinwinkelkristallitrotationen $< 10^\circ$ bei einem hohen Schmid-Faktor beobachtet. Teilweise könnten diese Kristallitrotationen von der Rotation der Uneindeutigkeit verursacht sein. Dennoch spricht das Ergebnis für Versetzungsplastizität. Zwillingsaktivität in Form von Entstehen und Auslösen von $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Grenzen konnte global nicht als klarer Trend in die ein oder andere Richtung beobachtet werden. Lokal änderten sich einige $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Grenzen, wobei hier die Zuverlässigkeit keine eindeutige Aussage zuließ. Bei einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 7 \text{ nm}$ ist ein Aufstauen von Versetzungen im Korn unterdrückt. CSL-Umklappprozesse, bei denen eine Versetzung komplett durchs Korn läuft und die Orientierung umdreht, erscheinen daher wahrscheinlicher als das Entstehen und Auslösen von $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Grenzen, bei denen die Versetzungen im Korn verbleiben. Als Deformationsmechanismen von nc Pd wurden Kornwachstum, CSL-Umklappprozesse und Kleinwinkelkristallitrotationen beobachtet.

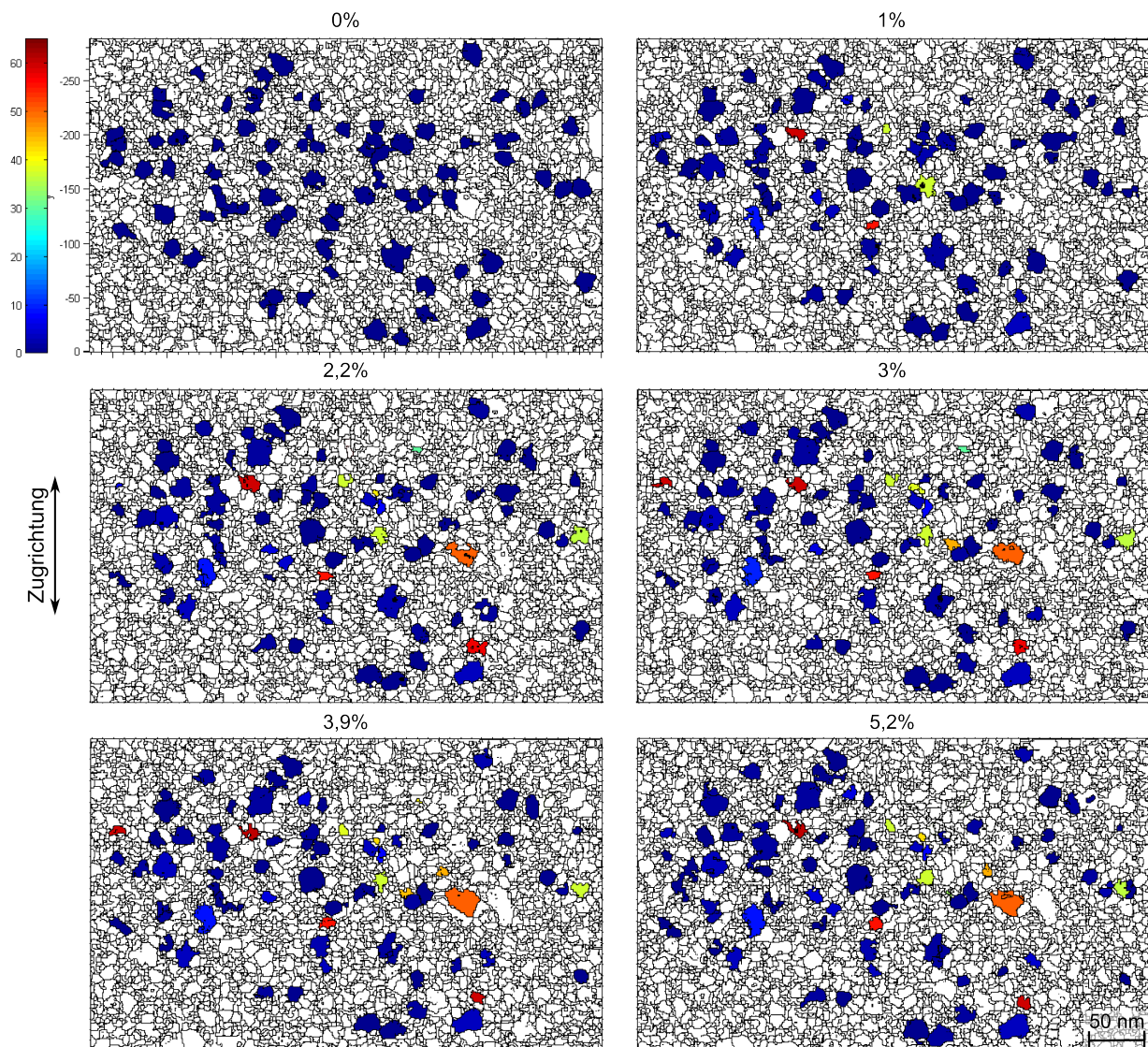


Abb. 6.27.: Wie Abb. 6.26 jedoch mit anderer Skalierung (0-65° Kristallitrotation).

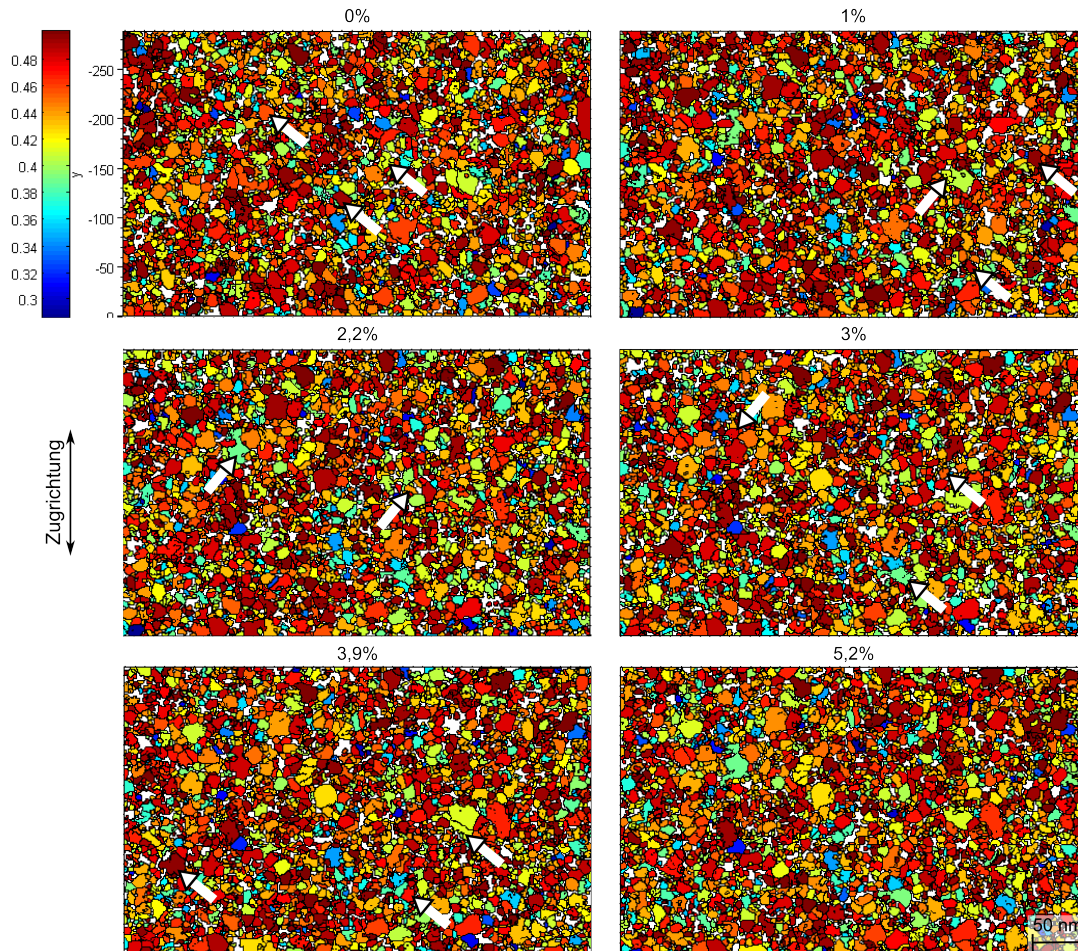


Abb. 6.28.: Gefilterte Kristallite eingefärbt mit der Größe der Schmid-Faktoren (Skala bei 0% Dehnung). Die Pfeile zeigen Veränderungen zu den jeweiligen nachfolgenden Orientierungskarten auf, basierend auf den Rotationskarten Abb. 6.27.

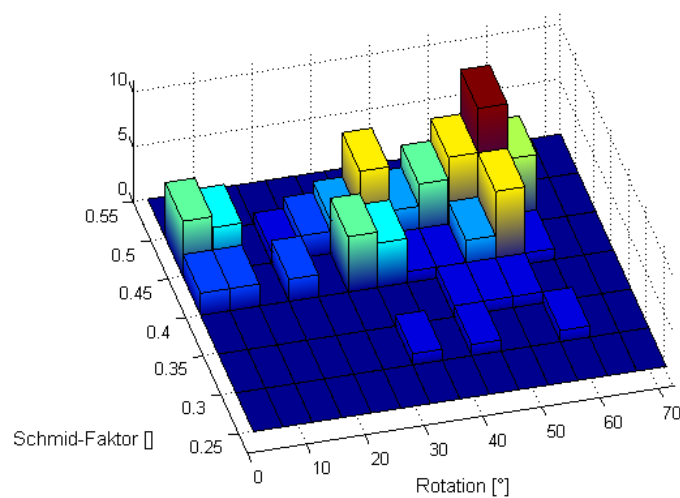


Abb. 6.29.: Bivariantes Histogramm von Rotation und Schmid-Faktoren einzelner nachverfolgter Kristallite. Rotationen kleiner als 5° sind nicht gezeigt.

6.3 *In-situ* TEM-Zugexperiment an angelassenem nc Pd

Wie die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts 6.2 veranschaulichen, war die Analyse von nc Metallen mit einer Korngröße von ~ 10 nm möglich, jedoch fehleranfällig, da die Zuverlässigkeit der Orientierungskarten eingeschränkt ist. Um die Vergleichbarkeit zu der nc Au-Untersuchung zu verbessern, wurde das nc Pd-Ausgangsmaterial vom vorangegangenen Abschnitt 6.2 angelassen. Die Temperaturbehandlung führt zu thermisch aktiviertem Kornwachstum. Indem die Temperaturbehandlung *in-situ* im TEM durchgeführt wurde, konnte das Kornwachstum beobachtet und die Korngröße gezielt eingestellt werden.

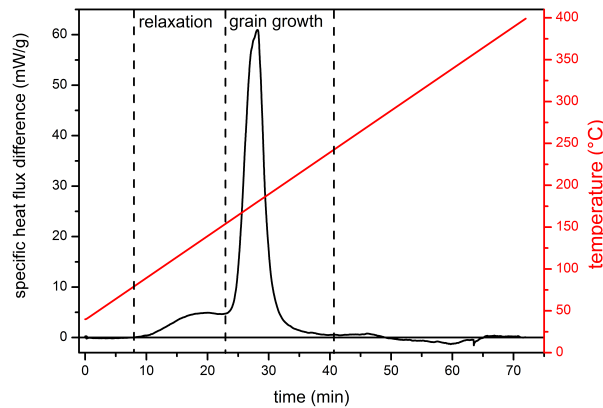


Abb. 6.30.: DSC-Messung des spezifischen Wärmeflusses und der Temperatur aufgetragen gegen die Zeit [269, 270]. Im ersten Anstieg des spezifischen Wärmeflusses finden Relaxationsprozesse der intragranularen Spannungen und/oder im Ungleichgewicht stehende Korngrenzen statt. Beim zweiten Peak setzt dann zusätzlich zur Relaxation Kornwachstum ein.

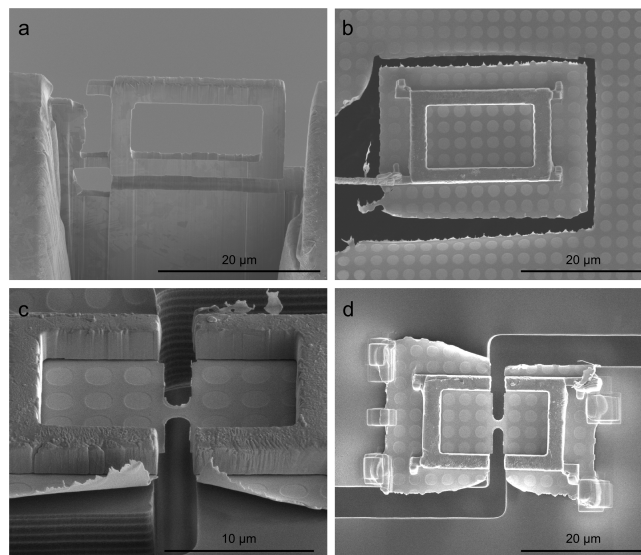


Abb. 6.31.: a-d) Präparation des abgeschiedenen Metallfilms für *in-situ* Zugexperimente: a) Mit FIB präparierter Metallrahmen. b) Schneiden des Metallfilms nach Platzierung des Rahmens zur Stabilisierung. c) Rahmen mit Folie wurde auf dem PTP abgelegt und auf eine bikonkave Zugprobe zugeschnitten. d) Aufsicht von c).

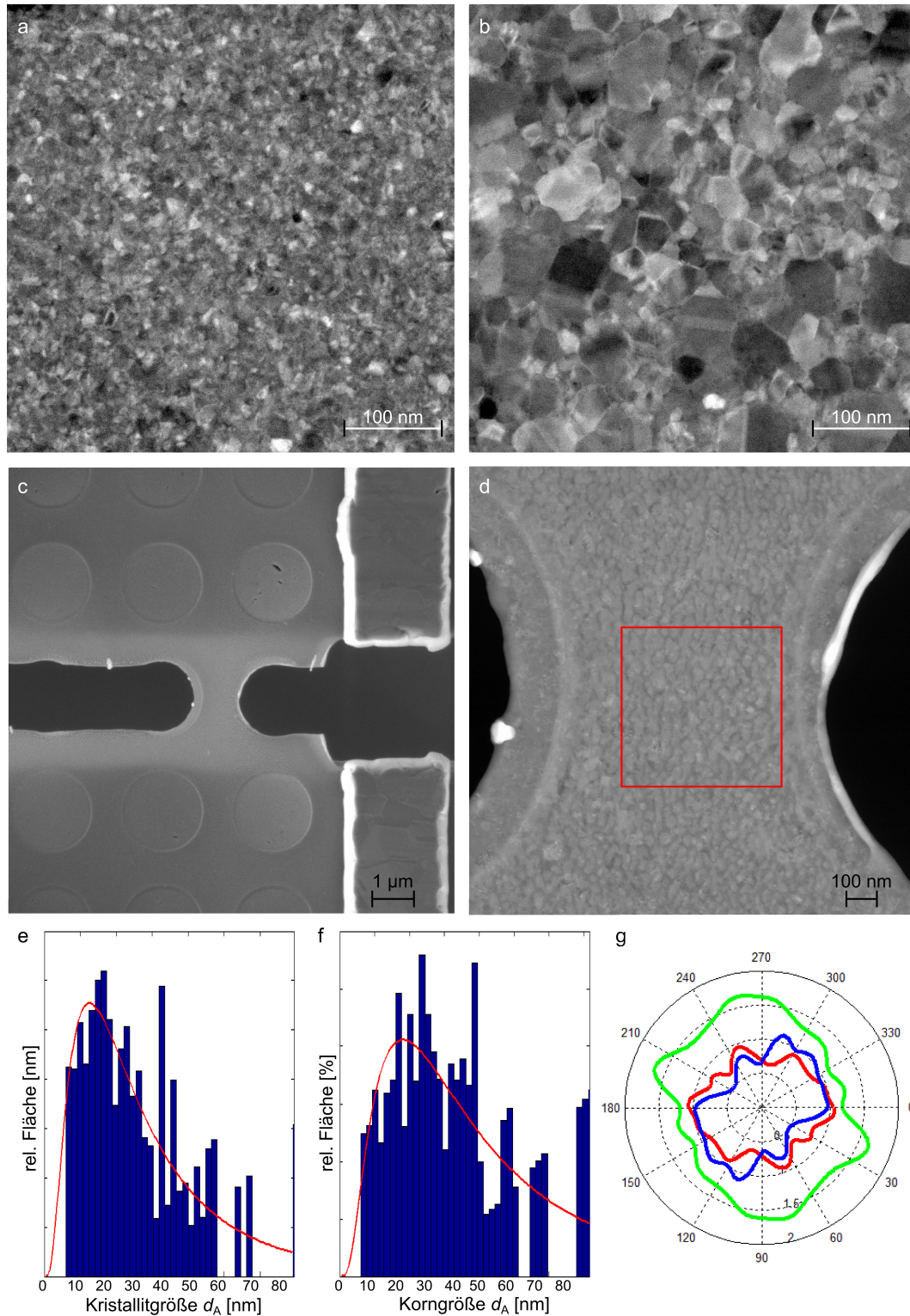


Abb. 6.32.: a) STEM-Bild der Ausgangsstruktur von nc Pd vor *in-situ* TEM-Heizen. b) STEM-Bild von nc Pd nach *in-situ* TEM-Heizen. c) Übersichtsbild der auf dem PTP befestigten Probe. d) μ p-STEM-Übersichtsbild der Probe im Bereich der ACOM-STEM-Bildaufnahmen (rotes Quadrat). e, f) Flächengewichtetes Kristallit- (e) und Korngrößenhistogramm (f). Die log-normal Verteilung ist Teil der automatischen Auswertung und nähert den Verlauf der Größenverteilung nur eingeschränkt an. g) Texturplot des Ausgangszustandes (rot=[100], grün=[110], blau=[111] Kristallorientierung, Zugrichtung ist in vertikaler Richtung).

6.3.1 Material und Methode

Das nc Pd auf Kohlefilm, das in Abschnitt 6.2 beschrieben ist, wurde mit dem Gatan TEM-Heizhalter *in-situ* unter kontinuierlicher STEM-Beobachtung ungefähr innerhalb einer Minute auf 300 °C aufgeheizt und kühlte innerhalb weniger Minuten wieder ab. Während diesem Heizzyklus wuchsen die Kristallite, wie in Abb. 6.32a, b zu sehen. Dafür verantwortlich sind Relaxationprozesse von intragranularen Spannungen und/oder im Ungleichgewicht stehender Korngrenzen [269,270] (Abb. 6.30). Anschließend wurde eine TEM-Zugprobe mit FIB präpariert (Abb. 6.31, 6.32c, d). Der Unterschied zur vorangegangenen Präparation, wie in Abb. 6.19 beschrieben, ist die Verwendung eines Metallrahmens anstelle eines Pt abgeschiedenen Rahmens zur Stabilisierung des Metall-Kohlefilms. Dieser wurde mit der FIB aus Kupfer geschnitten und bietet dem Metall-Kohlefilm eine gegenüber dem Pt-abgeschiedenen-Rahmen verbesserte Stabilität. Eine Verbiegung des Films während der Präparation wird damit ausgeschlossen. Die entstandene bikonkave Zugprobe hatte ungefähr 1 µm Breite an der schmalsten Stelle und ungefähr 1,7 µm Länge zwischen der Zugzonen-Lücke des PTP Chips (Abb. 6.32c, d). Es erfolgte kein Plasma-Reinigen.

Die verwendeten ACOM-STEM-Einstellungen sind in Abschnitt A.1.4 Tabelle A.1 zusammengefasst. Das Zugexperiment wurde wie in Abschnitt 6.2 beschrieben durchgeführt. Die Datenanalyse der ACOM-STEM-Orientierungskarten erfolgte, wie zuvor in Abschnitt 3.2 dargestellt. Die einzelnen Parameter sind der Tabelle A.1 zu entnehmen.

6.3.2 Ergebnisse

Spannungs-Dehnungskurve

Wie zuvor war auch hier das kraftkontrollierte Zugexperiment stabil über 6 h (Abb. 6.33a). Während dieser Zeit wurden auf sechs Kraftplateaus Orientierungskarten aufgenommen. Die daraus resultierende Auslenkung der Zugbacken folgte den Kraftstufen ohne große Schwankungen nahezu linear (Abb. 6.33b). Die Schwankungen im mittleren Bereich der Kraft-Weg-Kurve waren der DICT-Genauigkeit geschuldet und weniger von Relaxationsprozessen in der Probe verursacht. Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist ersichtlich, dass innerhalb der Messgenauigkeit keine Kriechdehnung während der Aufnahme der Orientierungskarten vorlag, da alle Punkte, mit Ausnahme des ersten und letzten Punktes, doppelt vertreten sind (Abb. 6.33c, siehe auch Abschnitt 6.2.2, 6.2.3). Diese Auswertung erfolgte manuell aus µp-STEM Bildern. Da während der Kraftplateaus keine weitere Auslenkung zu beobachten war, wurden die aus Zug-Videos mit DICT automatisch generierten Auslenkungen in Abb. 6.33b

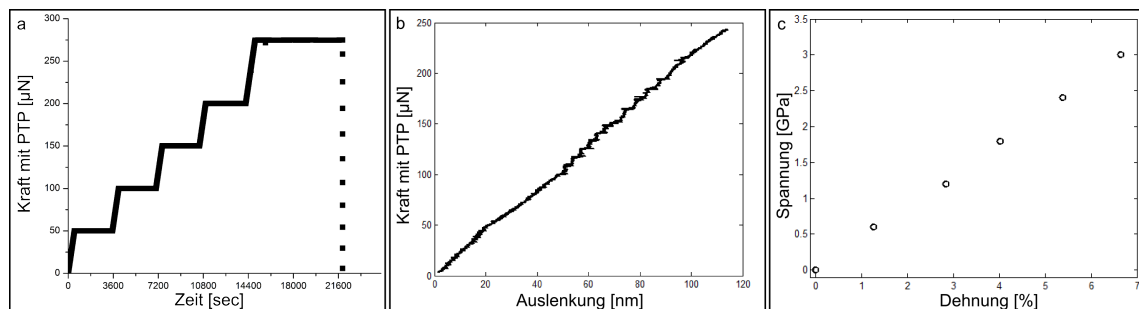


Abb. 6.33.: a) Kraft-Zeit-Kurve, die den Verlauf des Experiments zeigt. Die dargestellte Kraft ist die Gesamtkraft von Dünnsfilm und PTP-Chip. b) Kraft-Auslenkungskurve. c) Spannungs-Dehnungs-Kurve der Zugprobe.

nahtlos aneinander gesetzt. Zur Berechnung der Spannung wurde die Dicke des Kohlefilms vernachlässigt.

Ein Übergang von elastischer zu plastischer Verformung wurde nicht beobachtet, was vermutlich dem kraftkontrollierten Zugexperiment und dem nicht berücksichtigten Kohlefilm zuzuschreiben ist (siehe auch Abb. 6.22). Unter Berücksichtigung des Kohlefilm reduzierte sich die maximale Spannung mit der in Abschnitt A.1.2 gemessenen Kraft des Kohlefilms auf $\sim 1,3$ GPa (Gleichung 5.1).

Orientierungskarten und Korndarstellung

Die Orientierungskarten in Abb. 6.34 zeigen die Kristallorientierungen überlagert mit der Zuverlässigkeit. Die Zuverlässigkeit war überwiegend gut und durch das Anlassen ist eine breite Korngrößenverteilung eingestellt worden. Eine deutliche bimodale Korngrößenverteilung wie bei nc Au ist nicht festzustellen. Dies spiegelt sich auch in den flächengewichteten Kristallit- und Korngrößenhistogrammen von Abb. 6.32e, f wieder, die keinen ausgeprägten Peak bei kleinen Kristallit-/Korngrößen und einen nahezu fließenden Übergang von kleinen zu großen Kristallit-/Korngrößen aufweisen.

Der Rissverlauf ist in Abb. 6.35 in der Orientierungskarte vor Zerreißen und der vor Relaxation des PTP-Chips dargestellt. Meist folgte der Riss Korn- oder Zwillingsgrenzen bei kleineren Körnern (rote Linie), hingegen verlief der Riss bei größeren Körnern auch durchs Korn (weiße Linie). Bei den Abschnitten mit schwarzer Linie war eine Zuordnung (rot/weiß) nicht eindeutig. Entlang der Risskante wurde Kornwachstum neben Fragmentierung und Rekristallisation beobachtet. Die Rekristallisation erfolgte meist an zerrissenen Körnern.

Ausgehend von den gefilterten Orientierungskarten wurden die Kristallite erkannt (Abb. 6.36). Zur Auswertung und Kornerkennung wurde ein Bereich unterhalb des Risses herangezogen. Die quantitative Analyse ergab ungefähr gleichachsige Kristallite mit einer mittleren Kristallitgröße von $d_N(\text{Kristallit}) = 12$ nm und $d_A(\text{Kristallit}) = 25$ nm sowie einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 15$ nm und $d_A(\text{Korn}) = 33$ nm für den Ausgangszustand (Abb. 6.32e, f). Eine Symmetrie-Textur wurde nicht erkannt (Abb. 6.32g).

Lokale Auswertung

Da die globale Entwicklung von Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte nicht eindeutig ist und möglicherweise auf Fehler der Messmethode hindeuten, wird im Folgenden lediglich auf lokale Veränderungen der nc Struktur eingegangen. Die globale Auswertung ist im Anhang Abschnitt A.1.1 zu finden.

Lokal war die Antwort auf die angelegte Spannung vielfältig. Abb. 6.37 zeigt die prozentuale Änderung eines nachverfolgten Kristallits 1 gegenüber der Dehnung. Dieser Kristallit 1 schrumpfte um $\sim 30\%$ bis $5,4\%$ Dehnung und wuchs um $\sim 10\%$ nach Zerreißen des Films gegenüber der Ausgangsgröße. Letzteres spricht wie zuvor bei nc Au für Rückstellkräfte an Korngrenzen (Bauschinger-Effekt) oder des Kohlefilms. In der Nachbarschaft von Kristallit 1 fand viel Reorganisation statt. Direkt oberhalb der Nummer 1 formierte sich im Zugverlauf aus vielen kleinen Körnern ein neues Korn (rosa). Ein Korn Schrumpfen wurde an Kristallit 2 beobachtet, der nach Zerreißen des Films in mehrere kleine Körner zerfiel. Aus den Kristallitgrenzkarten in Abb. 6.38 ist zu erkennen, dass dieser Kristallit anfangs mit dem darunter liegenden grünen Kristallit über eine $\Sigma 9$ -Grenze verbunden war. Das Schrumpfen fand erst über Kornrotation statt, da sich die $\Sigma 9$ -Grenze zu einer $\Sigma 3$ -Grenze änderte (siehe 0% und 4% Dehnung in Abb. 6.38), und danach über die Verschiebung der $\Sigma 3$ -Grenze. Neben den soeben genannten Körnern gab es in Abb. 6.37 zwei Körner (Pfeile ohne Nummern: einmal lila/orange und rot), die nach Zerreißen des Films fast wieder in den Ausgangszustand zurück versetzt wurden.

In Abb. 6.38 können die Veränderungen der $\Sigma 3/\Sigma 9$ -Grenzen nachvollzogen werden. Neben der soeben erwähnten $\Sigma 3/\Sigma 9$ -Verschiebung ist eine weitere im Bild mit rotem Pfeil markiert. Kornwachstum unter Ausbildung einer $\Sigma 3$ -Grenze wurde auch beobachtet (jeweils rechter Pfeil in Abb. 6.38).

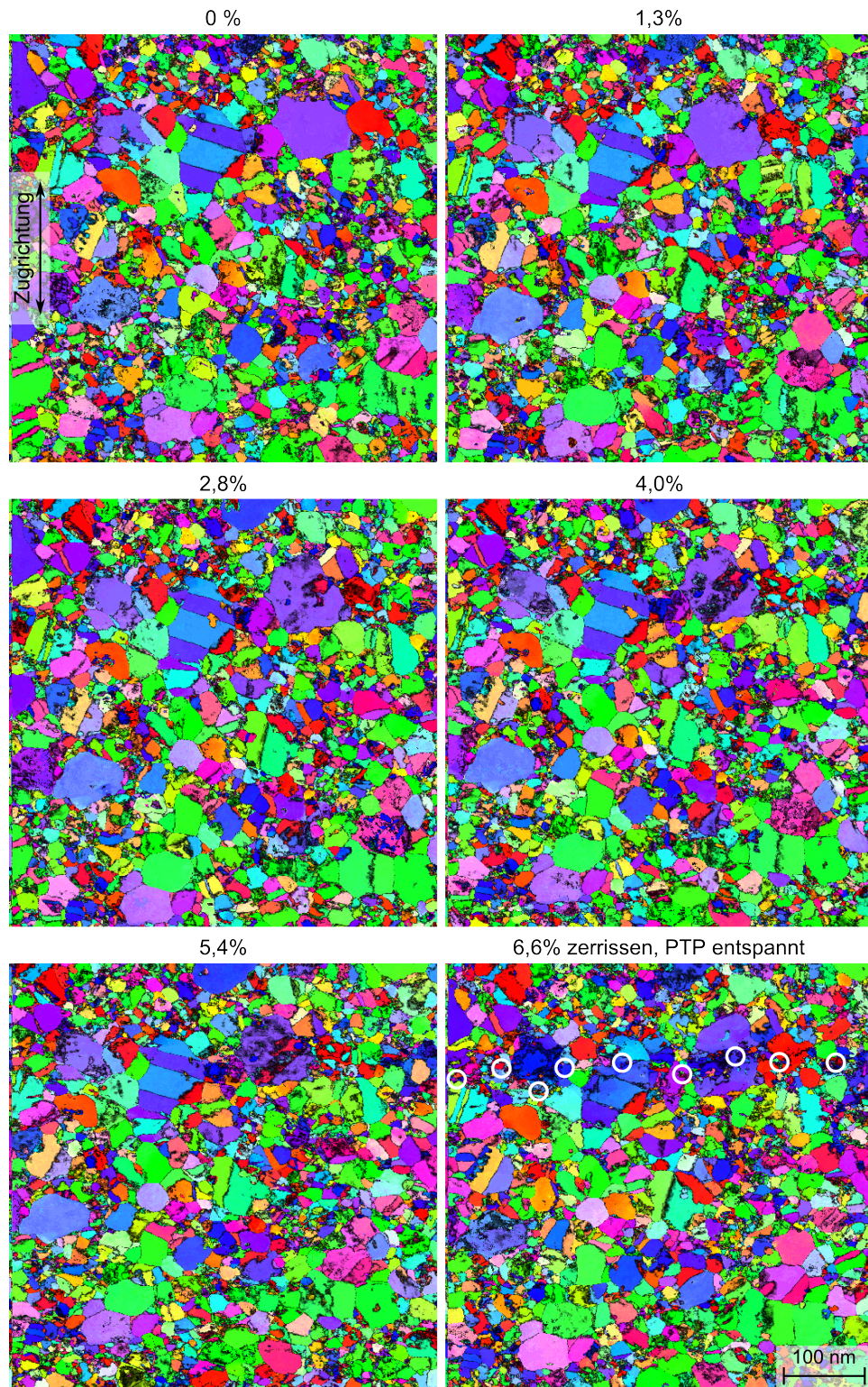


Abb. 6.34.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung. Die Risskante nach 6,6% Dehnung ist mit weißen Kreisen im letzten Bild nach Relaxation des PTPs, das zum Aufeinanderstoßen der Bruchstücke führt, markiert.

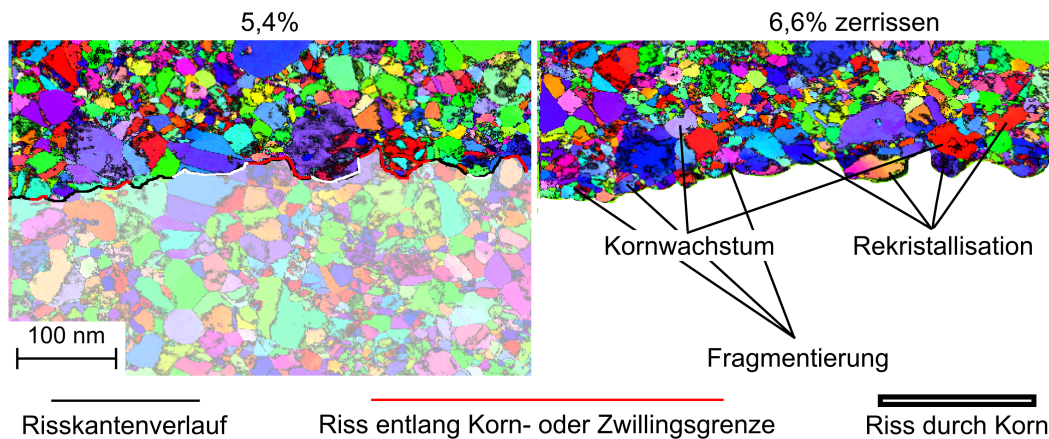


Abb. 6.35.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit der Dehnungszustände vor und nach Zerreißen des Films. Die Risskante ist auf die Orientierungskarte vor Zerreißen bei 5,4% Dehnung projiziert.

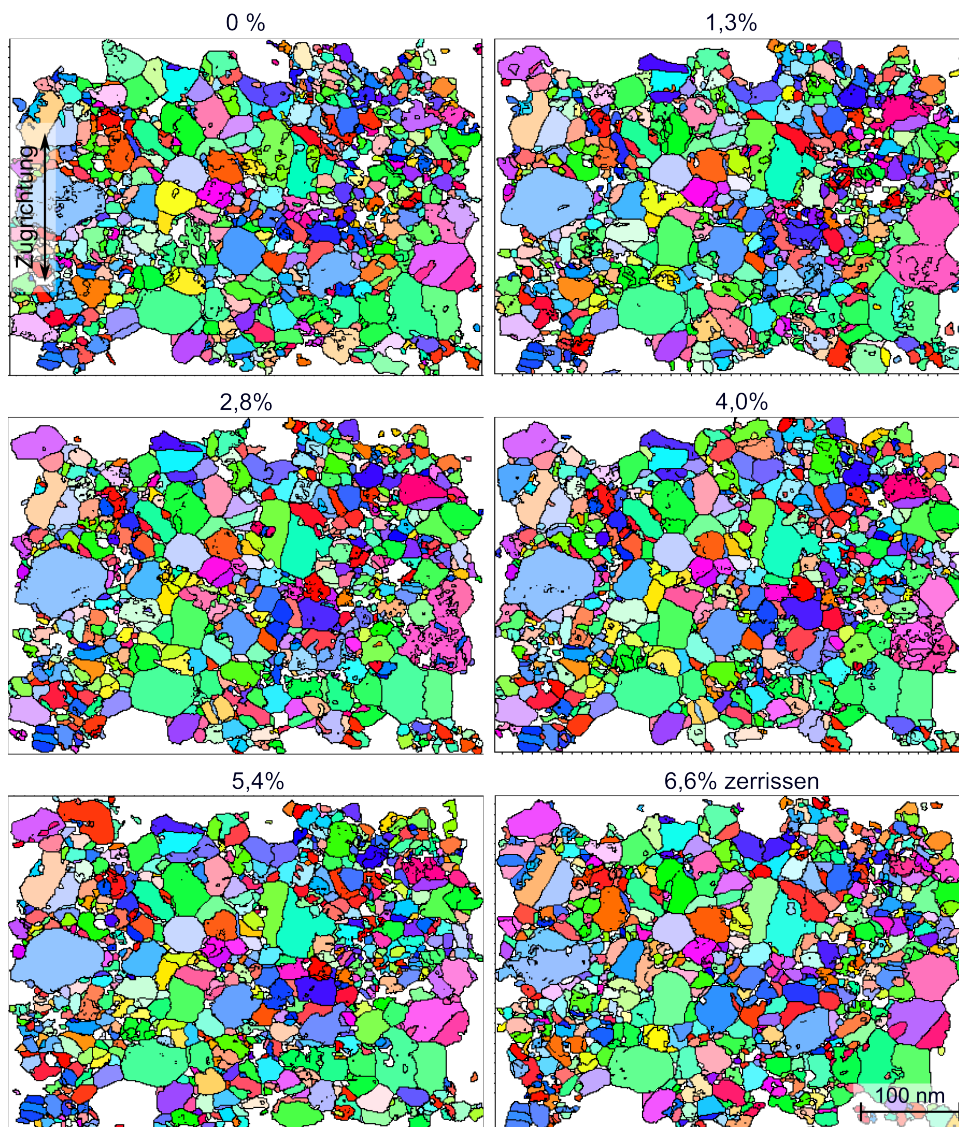


Abb. 6.36.: ACOM-STEM-Orientierungskarten nach Filtern und Kornerkennung in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung.

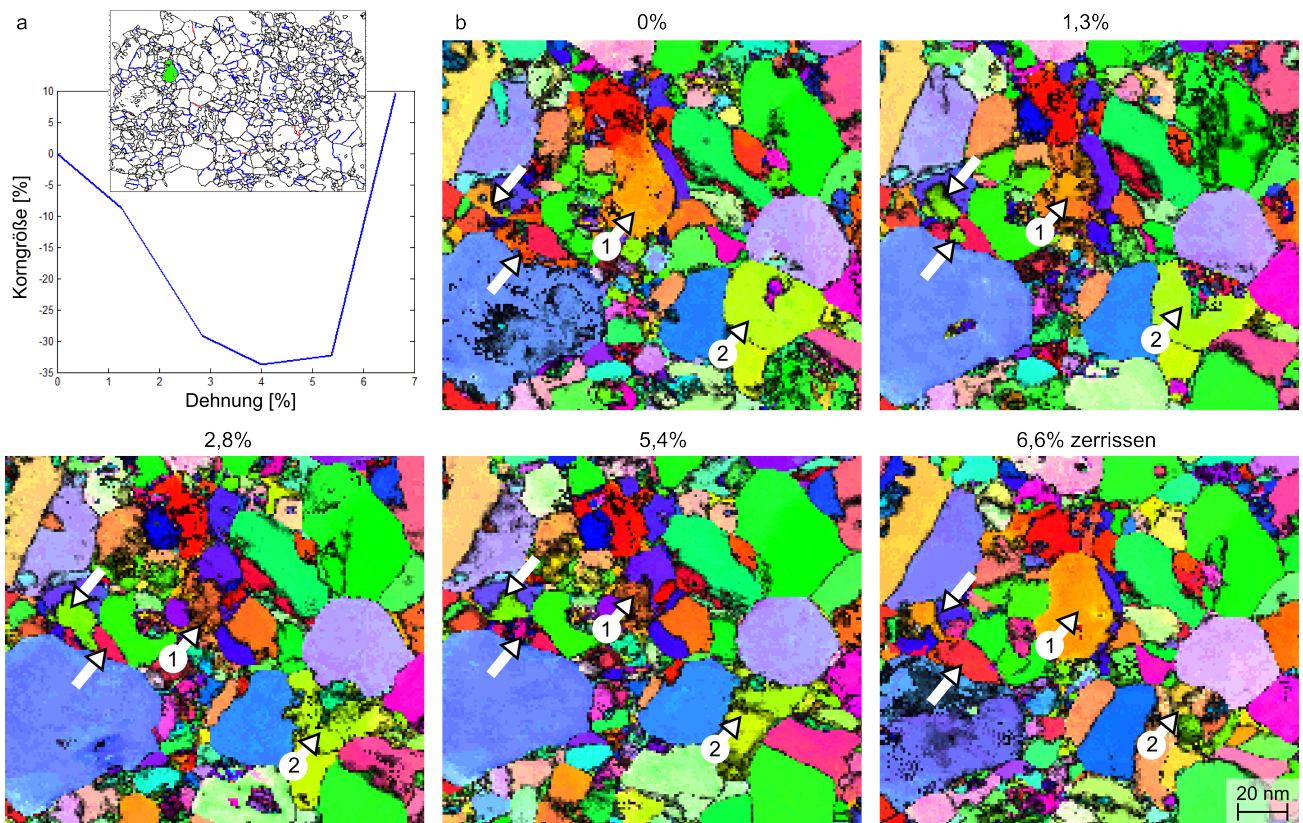


Abb. 6.37.: a) Korngröße des nachverfolgten Kristallits 1 aufgetragen gegen die Dehnung. Die Übersichtskarte der Kristallitgrenzen zeigt den nachverfolgten Kristallit. b) Der nachverfolgte Kristallit 1 ist in den ACOM-STEM-Orientierungskarten für verschiedene Dehnungen gezeigt (Pfeil in der Mitte auf orangenem Kristallit). Andere Kristallite die eine deutliche Änderung zeigten, sind auch mit Pfeilen markiert.

In den Kristallitrotationskarten wurden vorwiegend $\sim 60^\circ$ und $\sim 40^\circ$ Rotationen beobachtet, die auf CSL- $\Sigma 3/\Sigma 9$ -Umklaппprozesse hindeuten (Abb. 6.39). Zusätzlich wurde eine $\sim 20^\circ$ Rotationen beobachtet. Dabei könnte es sich um eine CSL- $\Sigma 13a$ (23°)-Symmetrie handeln.

Abb. 6.40 stellt einen Kornprozess vor, der einen CSL-Umklaппprozess veranschaulicht. Der grüne Kristallit 1, getrennt von dem darunter liegenden rot-beigen Kristallit durch eine Zwillingsgrenze, verschwand nach Zerreißen des Films vermutlich durch Wanderung und Auflösung der Zwillingsgrenze (siehe auch Abb. 6.38). Zurück blieb das rote Korn 1. Bei 1,3% Dehnung wurden bereits vermehrt Störungen im Korn 1 anhand einer eingeschränkten Zuverlässigkeit beobachtet. Bei 2,8% Dehnung hatte der grüne Kristallit 1 den darunterliegenden beigen Kristallit nahezu aufgenommen. Unterhalb des grün/rot-beigen Korn 1 befand sich ein lila/rotes Korn 2, dessen beide Teile initial über eine Zwillingsgrenze verbunden waren (Vergleich von Abb. 6.40 mit Abb. 6.38). Bei 1,3% Dehnung löste sich diese Zwillingsgrenze auf. Es entstand ein rotes Korn 2 mit einem Orientierungsgradienten von rot bis nahezu beige. Damit näherte sich das Korn 2 dem Kristallit 1 an. Es bestand jedoch weiterhin eine Korngrenze zum Kristallit 1 (Abb. 6.38). Die Zwillingsauflösung ging einher mit einer lokalen Reorganisation der Kristallite. So verlor der lilane Kristallit 2 in der Orientierungskarte bei 0% Dehnung im Vergleich zur Karte bei 1,3% Dehnung die rechte obere Spitze und der links unterhalb angrenzende gelbe Kristallit schob sich weiter in den Kristallit 2 hinein. Bei 2,8% Dehnung erschien ansatzweise eine doppelte Zwillingsgrenze (rot-lila-rotes Korn 2). Durch die Rotation des einen kleineren roten Kristallits 3 (2,8% und 5,4% Dehnung) wurde eine Zwillingsgrenze aufgelöst und es blieb das lila-rotes Korn 2 mit einer Zwillingsgrenze nach Zerreißen (6,6% Dehnung) zurück.

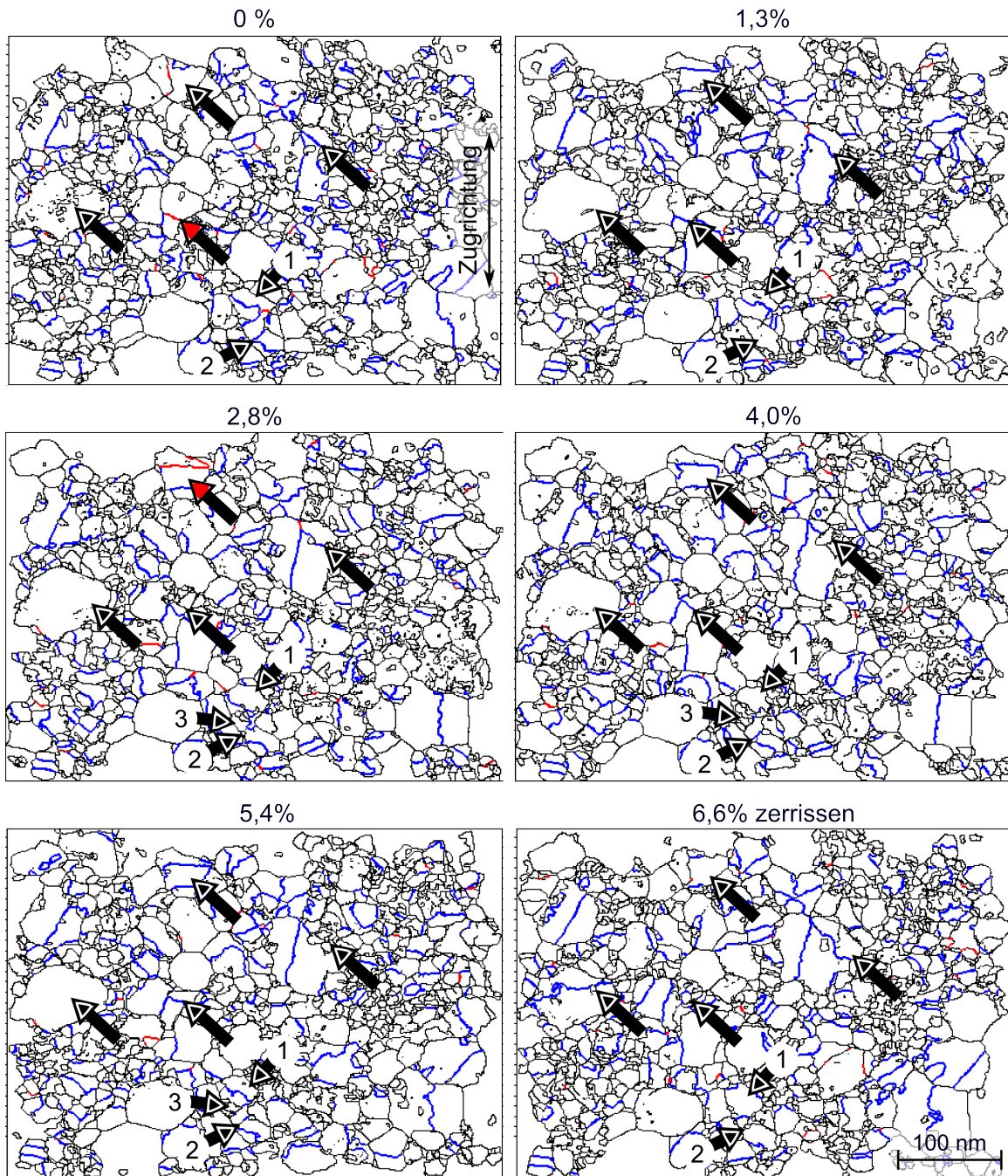


Abb. 6.38.: ACOM-STEM-Kristallitgrenzkarten nach Filtern in verschiedenen Dehnungszuständen (schwarz= Kristallitgrenzen, blau= Zwillingsgrenzen, rot= $\Sigma 9$ -Grenzen).

Neben der soeben beschriebenen Zwillingsrotation und anderen möglicherweise CSL-Symmetrierotationen gehen aus Abb. 6.41 Kleinwinkelrotationen ($< 10^\circ$) hervor. Jedoch handelte es sich bei Kristallit 1/1' um eine Rotation, die hauptsächlich bedingt durch die Kornerkennung hervorgerufen wurde. Bei 1,3% Dehnung wurde der Kristallit 1 mit dem darunterliegenden Kristallit 1' als ein Kristallit erkannt. Diesem neuen Korn wurde eine mittlere Kristallorientierung bei der Kristalliterkennung zugeordnet, die eine $\sim 6^\circ$ Rotation gegenüber den einzelnen Kristalliten aufwies. Bei 4% Dehnung sind zwei rote Kristallite 2 ($\sim 11^\circ$ Rotation) zu sehen, die sich nach Zerreißen des Films wieder in den Ausgangszustand zurückdrehten. Weiterhin wurden im Vergleich der direkten Nachbarn über dem von links nach rechts verlaufendem Rotationsgradienten auf Grund einer Verbiegung des Films einzelne Kristallite mit

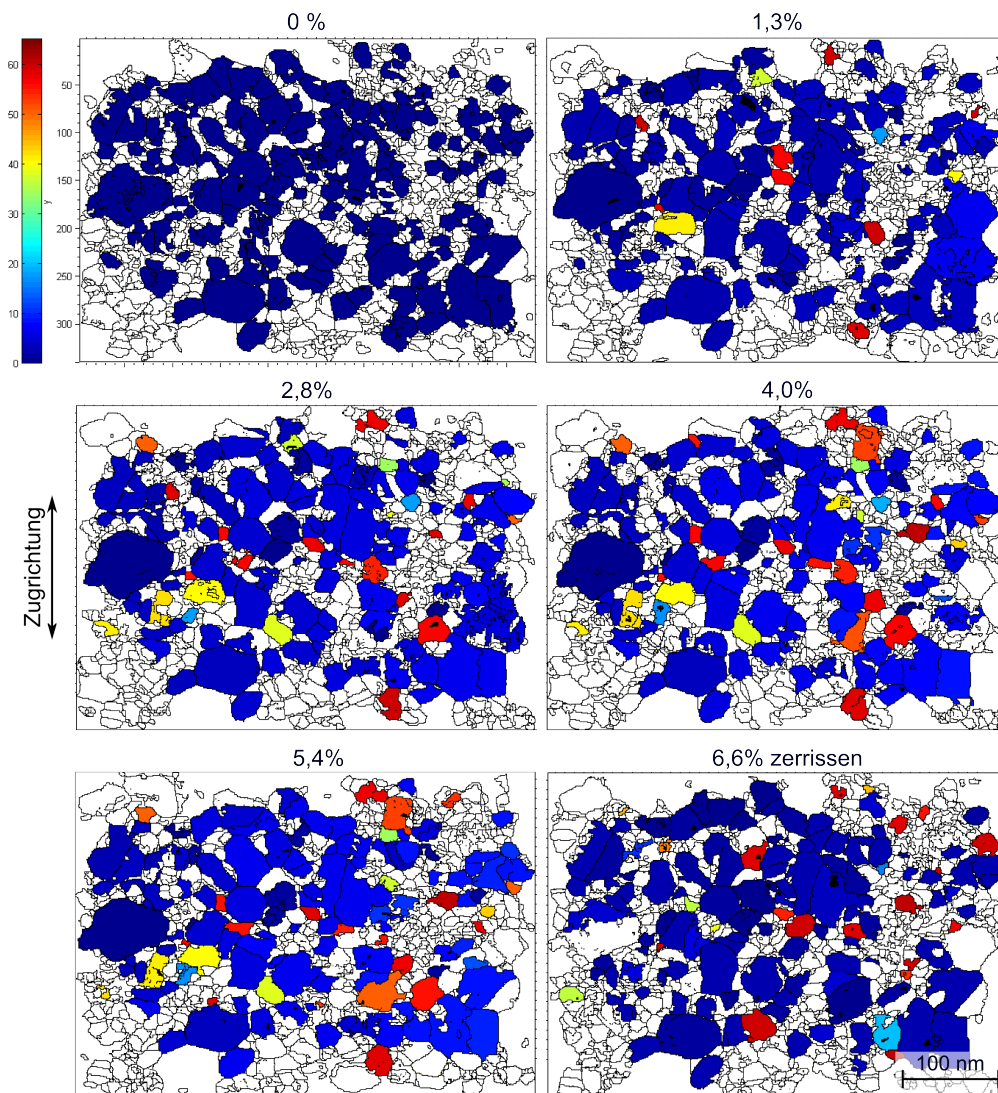


Abb. 6.39.: Nachverfolgte Kristallite dargestellt mit der zugehörigen Kristallitrotation im Verhältnis zum Ausgangszustand für verschiedene Dehnungszustände. 60° Rotationen (rot) deuten auf Zwillingsbildung hin.

2 – 3° Rotation beobachtet. Diese stellen sich als blaue Kristallite 3 und 3' dar, die umgeben sind von türkis-grünen Kristalliten. Dies wurde bei 2,8%-5,4% Dehnung beobachtet. Bei Kristallit 3', der sich in dieser Art und Weise von seinen Nachbarn absetzte, handelte es sich um einen Kristallit, der 180° Uneindeutigkeit aufwies. Nach Zerreißen des Films verschwand der Rotationsgradient der Verbiegung vollständig. Einzelne Kristallite behielten eine Rotation von $\sim 5^\circ$ bei (z.B. türkis Kristallit 4), was dafür spricht, dass es sich bei diesen Kristalliten um eine von der Verbiegung unabhängige Rotation handelt.

Abb. 6.42 zeigt die Schmidfaktorkarten. Der verwendete Spannungstensor entlang der y-Achse für die Schmid-Faktoren-Analyse ist eventuell für den Zustand bei 0% und 5,4% Dehnung nicht ausreichend, um das System vollständig zu beschreiben, da der Film in der Gesamtheit nachfolgend eine Verbiegung von $\sim 10^\circ$ erfuhr. Die automatische Auswertung der Rotationen der nachverfolgten Kristallite mit deren Schmid-Faktoren ist im bivarianten Histogramm 6.43 dargestellt. Neben der Kleinwinkelrotation $< 15^\circ$ wurde ein Peak bei 40° und ein Plateau zwischen $50 - 60^\circ$ erkannt.

Die auffallend vielen Kleinwinkelrotationen sind möglicherweise teilweise auf die Uneindeutigkeit der Daten bzw. den Uneindeutigkeitsfilter, zurückzuführen. Bei Proben, die während des Zugs eine starke Gesamtverbiegung, hier bis zu $\sim 10^\circ$ erfahren, funktionierte der Uneindeutigkeitsfilter nur einge-

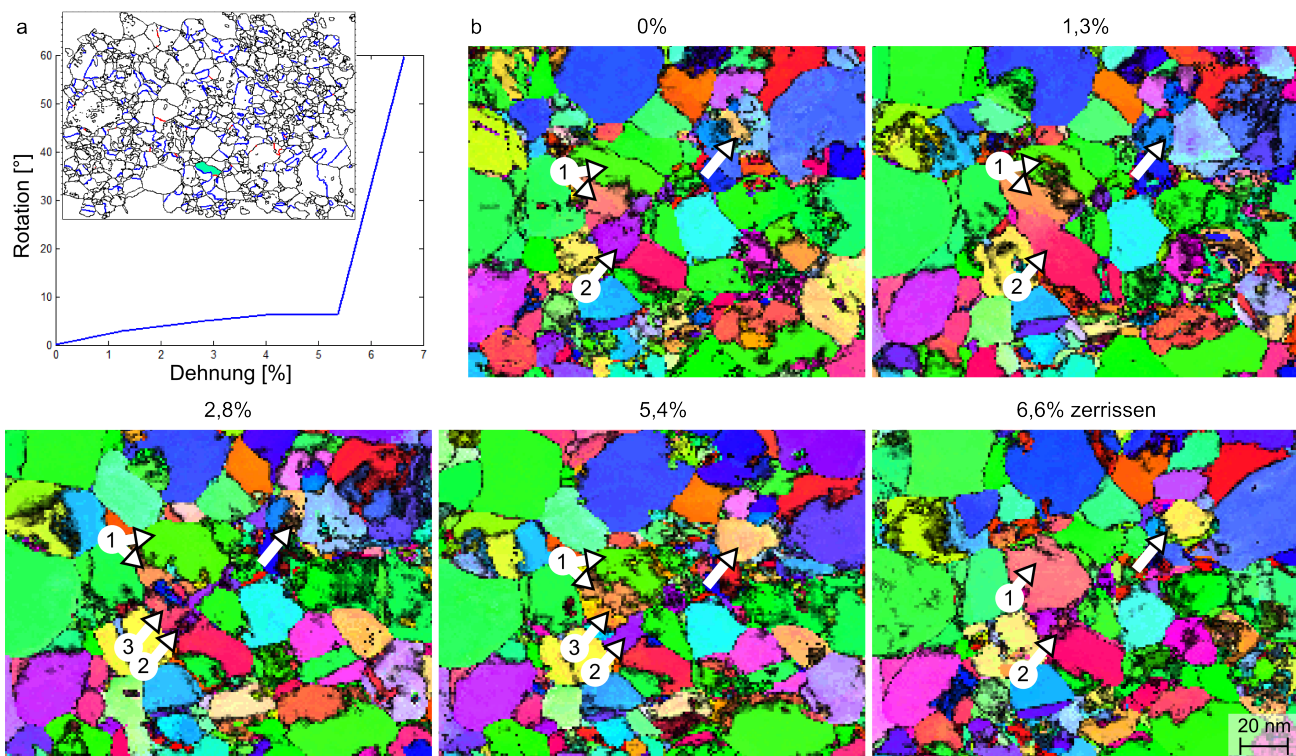


Abb. 6.40.: a) Änderung der Orientierung eines nachverfolgten Kristallits 1 aufgetragen gegen die Dehnung. Die Übersichtskarte der Kristallitgrenzen zeigt einen nachverfolgte Kristallit 1. b) Der nachverfolgte Kristallit 1 ist in den ACOM-STEM-Orientierungskarten für verschiedene Dehnungen gezeigt (Pfeil in der Mitte auf grün-grünem Korn). Andere Kristallite, die eine deutliche Änderung zeigten, sind auch markiert.

schränkt. Allerdings wurde die Kleinwinkelrotation auch in dem Probenbereich beobachtet, bei dem keine Probenverbiegung festgestellt wurde (linke Hälfte der Rotationskarten 6.41). Somit sprechen die Kleinwinkelrotationen dafür, dass es sich dabei um eine Materialantwort auf die eingebrachte Spannung handelt.

6.3.3 Fazit

Lokal wurde wie zuvor bei nc Au- und nc Pd-Kornwachstum neben Kornzerfall, Kleinwinkel- und CSL-Rotationen sowie Zwillingsaktivitäten beobachtet. In Abb. 6.40 wurde eine Zwillingsgrenze (Korn 2) beobachtet, die nach 0% Dehnung verschwand und bei 5,4% Dehnung an ähnlicher Stelle wieder auftauchte. Da in diesem Fall kontinuierlich gezogen wurde, kann es sich nicht um einen Bauschinger-Effekt handeln, wie es bei nc Au durch das Hin- und Her-Biegen der Probe vermutet wurde. Eine mögliche Erklärung könnten lokal variierende Spannungseinträge auf Grund sich verändernder Korngrenzen sein, die das ein oder andere Verhalten begünstigen. Möglich ist auch ein kontinuierlicher Prozess, bei dem zahlreiche Versetzungen immer an ähnlicher Stelle entstehen, die erst die Zwillingsgrenze aus dem Material herauschieben und anschließend, wenn kein Zwillingskristallit mehr vorhanden ist, wieder neue Stapelfehler und damit einen neuen Zwillingskristallit erzeugen, der sich langsam ausweitet. Die Beobachtungen sprechen für den kontinuierlichen Prozess, da sich der Zwillingskristallit von 1,3% bis 5,4% langsam wieder bis zur Originalgröße aufbaute. Ein kontinuierlicher Prozess der Zwillingsentstehung und -auflösung könnte somit systematisch sein.

Ein eindeutiger Trend oder ein eventuell vorhandener Übergang zwischen verschiedenen Deformationsmechanismen konnte lokal nicht beobachtet werden. Kornwachstum oder -zerfall, Kleinwinkel- und CSL-Rotation sowie Zwillingsaktivität scheinen parallel an unterschiedlichen Stellen stattzufinden. Auch

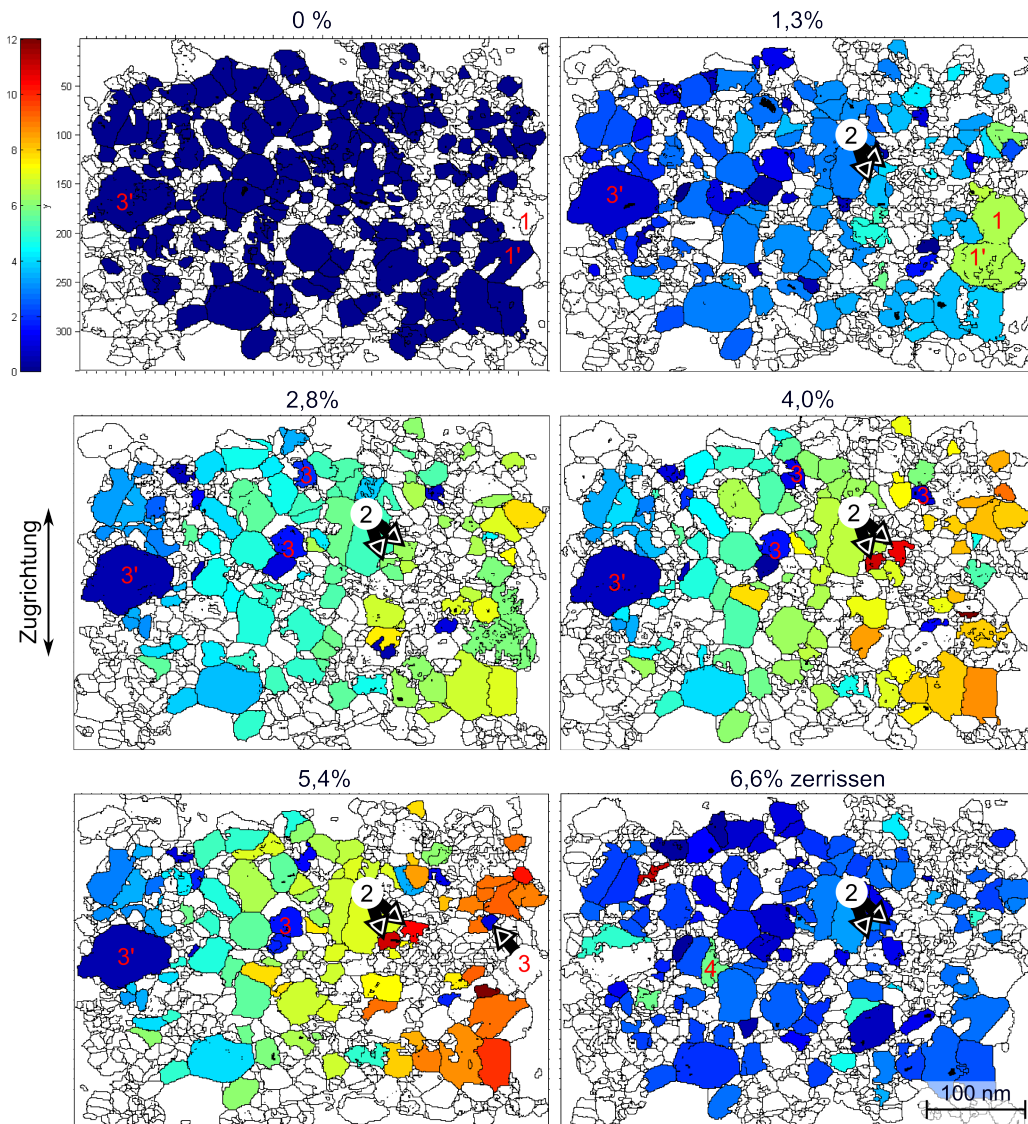


Abb. 6.41.: Wie Abb. 6.40 jedoch mit anderer Skalierung (0-12° Kristallitrotation). Kristallite die eine Kristallitrotation von über 12° aufwiesen, sind nicht dargestellt.

bei der Rissanalyse kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Wie beobachtet wurde, lief der Riss tendenziell bei kleinen Körnern entlang der Korngrenze, bei größeren Körnern hingegen durchs Korn oder auch entlang von Zwillingsgrenzen.

Im Vergleich zur Rissanalyse mit HRTEM bietet ACOM-STEM die Möglichkeit einen größeren Rissbereich auf einmal zu analysieren und im Vergleich zu BF/DF-TEM liefert ACOM-STEM zusätzliche Informationen [36]. Dennoch kann auch bei ACOM-STEM nicht von einer ausreichenden Statistik gesprochen werden, um global eine abschließende Aussage zu treffen. Der ACOM-STEM Bildvergleich für die Rissanalyse hatte Schwächen, da hier zwischen 5,4% und 6,6% Dehnung noch einige lokale Veränderungen vorstatten gehen konnten, die möglicherweise die Analyse beeinträchtigte. Die beobachteten Unterschiede im Rissverlauf je nach Korngröße erscheinen dennoch sinnvoll.

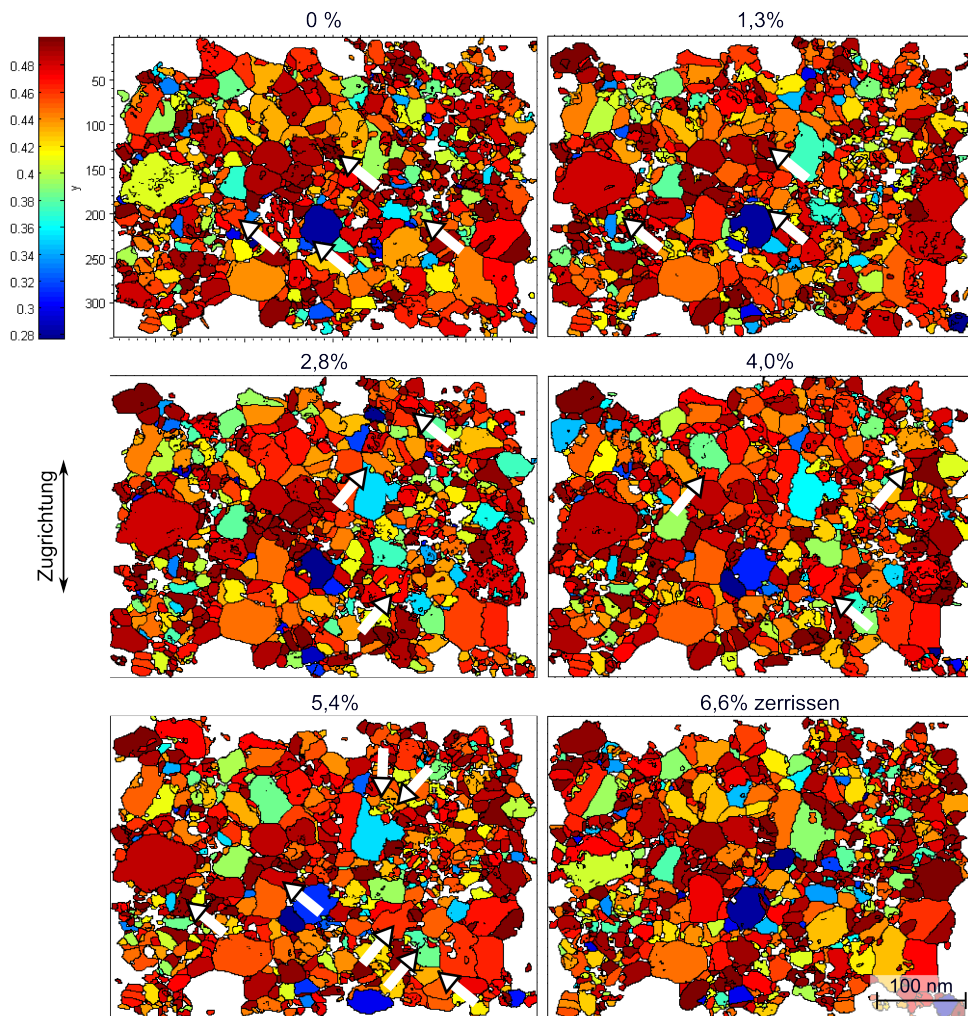


Abb. 6.42.: Gefilterte Kristallite eingefärbt mit der Größe der Schmid-Faktoren (Skala bei 0% Dehnung). Die Pfeile zeigen Veränderungen zu den jeweiligen nachfolgenden Orientierungskarten auf, basierend auf den Rotationskarten Abb. 6.39.

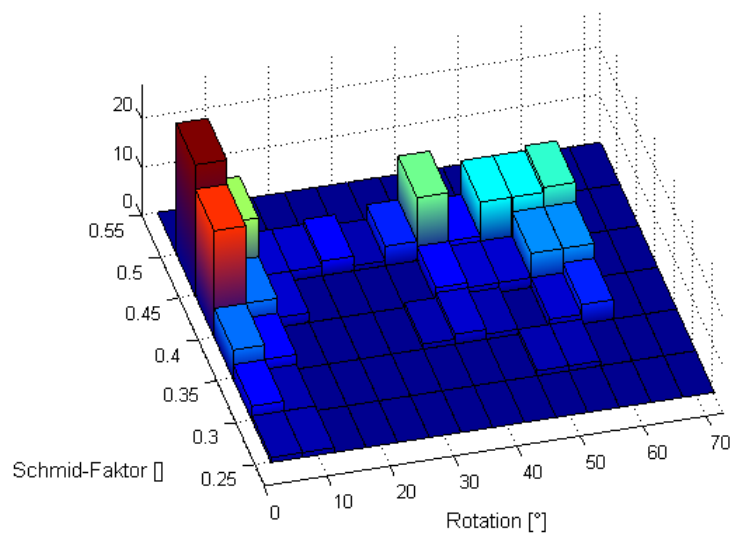


Abb. 6.43.: Bivariantes Histogramm von Rotation und Schmid-Faktoren einzelner nachverfolgter Kristallite. Rotationen kleiner als 5° sind nicht gezeigt.

6.4 *In-situ* TEM-Zugexperiment an angelassenem nc Au_{72-at%}Pd_{28-at%}

Bisher wurden lediglich Ergebnisse von Experimenten an nc Strukturen bestehend aus einem Element vorgestellt. Im Folgenden wird die in dieser Arbeit entwickelte *in-situ* TEM-Zugmethode auf angelassenes nc Au_{72-at%}Pd_{28-at%} angewendet, um den Legierungseinfluss auf die Deformationsmechanismen zu untersuchen.

6.4.1 Material und Methode

AuPd-Dünnschichten wurden mit HF-Magnetron-Sputtern unter Verwendung eines Au- und eines Pd-Targets mit jeweils 2" Durchmesser und 99,99% Reinheit abgeschieden. Als Substrat wurde ein „holycarbon“ TEM-Probenraster verwendet. Das TEM-Probenraster wurde anschließend in die Sputterkammer transferiert und mit Au+Pd für 102,5 s bei 60 W Leistung und $5,5 \cdot 10^{-3}$ mbar Sputterdruck beschichtet. Um die Dicke des Kohle- und des Metallfilms zu bestimmen, wurden nach dem Zugexperiment Dickenkarten mit EFTEM vor und nach Plasmareinigen aufgenommen. Damit ergab sich eine Dicke des Kohlefilms von 30 ± 8 nm und des AuPd-Films nach Entfernung des Kohlefilms von 56 ± 4 nm. Aus dem EDX-Spektrum wurde die Zusammensetzung des nc Films zu Au_{72-at%}Pd_{28-at%} bestimmt. Die Korngröße wurde mit dem Gatan TEM-Heizhalter *in-situ* unter kontinuierlicher STEM-Beobachtung kontrolliert vergrößert. Die in Abb. 6.44a, b gezeigte nc Struktur ist nach 18 Min. bei 300 °C und 22 Min. bei 350 °C entstanden. Anschließend wurde wie in Abbildung 6.31 beschrieben eine TEM-Zugprobe mit FIB präpariert (Abb. 6.44c, d), jedoch nicht mit Plasma gereinigt. Die entstandene bikonkave Zugprobe hatte ungefähr 1 µm Breite an der schmalsten Stelle und ungefähr 1,9 µm Länge zwischen der Zugzonen-Lücke des PTP Chips (Abb. 6.44c, d).

Die verwendeten ACOM-STEM Einstellungen sind in Abschnitt A.1.4 Tabelle A.1 zusammengefasst. Das Zugexperiment wurde wie in Abschnitt 6.2 beschrieben durchgeführt. Die Datenanalyse der ACOM-STEM Orientierungskarten erfolgte, wie zuvor in Abschnitt 3.2 dargestellt. Die einzelnen Parameter sind der Tabelle A.1 zu entnehmen.

6.4.2 Ergebnisse

Spannungs-Dehnungskurve

Das kraftkontrollierte Zugexperiment erstreckte sich über ungefähr 5,5 h (Abb. 6.45a), bei dem auf Kraftplateaus insgesamt 6 Orientierungskarten aufgenommen wurden. Die daraus resultierende Auslenkung der Zugbacken folgte den Kraftstufen ohne größere Schwankungen (Abb. 6.45b). Die Schwankungen im unteren Teil der Kraft-Weg-Kurve sind eher der DICT geschuldet und weniger von Relaxationsprozessen in der Probe verursacht. Abbildung 6.45c zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm nach Abzug der Kraft vom PTP-Chip. Innerhalb der Messgenauigkeit wurde keine Kriechdehnung während der Aufnahme der Orientierungskarten festgestellt, da alle Punkte mit Ausnahme des ersten und letzten Punktes doppelt vertreten sind (Abb. 6.45c, siehe auch Abschnitt 6.2.2, 6.2.3). Die Auswertung erfolgte manuell aus µp-STEM Bildern. Daher wurden die aus Zug-Videos mit DICT automatisch generierten Auslenkungen in Abb. 6.45b nahtlos aneinander gesetzt. Zur Berechnung der Spannung wurde die Dicke des Kohlefilms vernachlässigt.

Ein ausgeprägter plastischer Bereich wurde nicht beobachtet. Die Messpunkte nach 3% Dehnung deuten einen Übergang von elastischer zu plastischer Verformung an. Das Fehlen eines ausgeprägten plastischen Bereichs ist dem kraftkontrollierten Zugexperiment und dem nicht berücksichtigten Kohlefilm zuzuschreiben (siehe auch Abb. 6.22). Der Kurvenverlauf ähnelt eher dem Kurvenverlauf eines reinen Kohlefilms (Abb. A.4), der hier nicht berücksichtigt wurde (siehe auch Abschnitt 6.2.2). Unter Berücksichtigung des Kohlefilms, reduzierte sich die maximale Spannung mit der in Abschnitt A.1.2 gemessenen Kraft des Kohlefilms auf $\sim 1,2$ GPa (Gleichung 5.1).

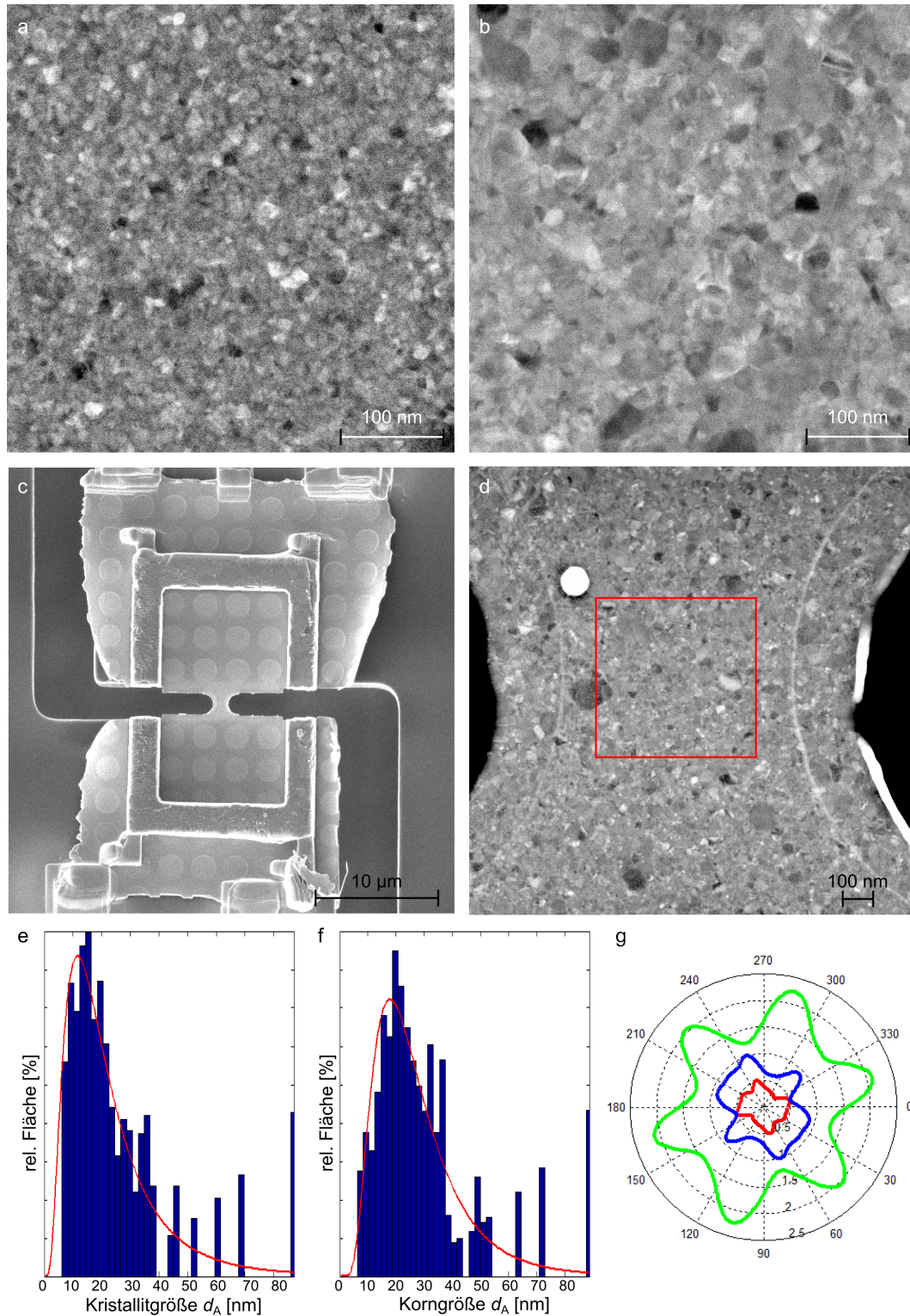


Abb. 6.44.: a) STEM-Bild der Ausgangsstruktur von nc Pd vor *in-situ* TEM-Heizen. b) STEM-Bild von nc Pd nach *in-situ* TEM-Heizen. c) Übersichtsbild der auf dem PTP befestigten Probe. d) μ p-STEM Übersichtsbild der Probe im Bereich der ACOM-STEM-Bildaufnahmen (rotes Quadrat). e, f) Flächengewichtetes Kristallit- (e) und Korngrößenhistogramm (f). Die log-normal Verteilung ist Teil der automatischen Auswertung. g) Texturplot des Ausgangszustandes (rot=[100], grün=[110], blau=[111] Kristallorientierung, Zugrichtung ist in vertikaler Richtung).

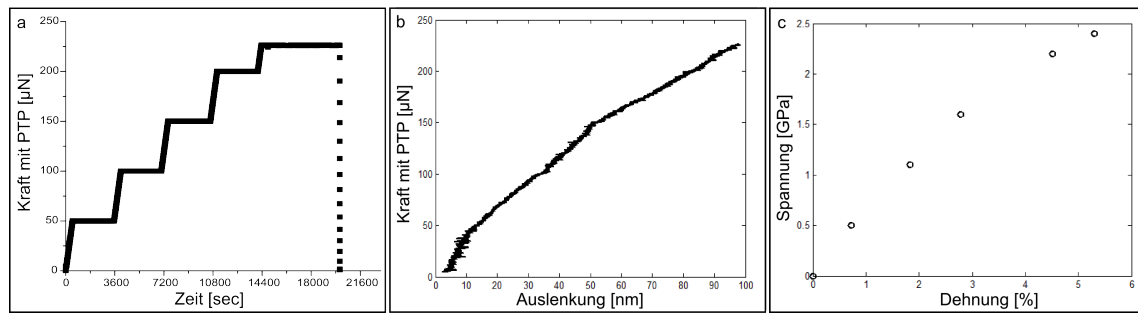


Abb. 6.45.: a) Kraft-Zeit-Kurve, die den Verlauf des Experiments zeigt. Die Kraft ist die Gesamtkraft von Dünnsfilm und PTP-Chip. b) Kraft-Verschiebungskurve. c) Spannungs-Dehnungs-Kurve der Zugprobe.

Orientierungskarten und Korndarstellung

Die Orientierungskarten in Abb. 6.46 zeigen die Kristallorientierungen überlagert mit der Zuverlässigkeit. Die Zuverlässigkeit war überwiegend gut. Die Orientierungskarten (Abb. 6.46), μp -STEM-Bilder (Abb. 6.44b, d) sowie die flächengewichteten Kristallit- und Korngrößenhistogramme (Abb. 6.44e, f) sprechen für eine bimodale Korngrößenverteilung, vergleichbar zur Verteilung von angelassenem nc Pd. Die Risskante nach 5,3% Dehnung vor Relaxation des PTP-Chips ist in Abb. 6.47 auf die Orientierungskarte bei 4,5% Dehnung projiziert. Die rot markierten Abschnitte wurden einem intergranularen Rissverhalten zugeordnet, die intragranularen Rissabschnitte wurden mit weiß markiert. Die Abschnitte, die mit schwarz markiert sind, konnten nicht eindeutig dem ein oder anderen Rissverhalten zugeordnet werden. Da der Zustand der Probe direkt vor Zerreißen des Films nicht festgehalten werden konnte, ist eine eindeutige Zuweisung bezüglich intra- oder intergranularem Rissverhalten nur bedingt möglich. In den meisten intragranularen Rissen ist eine Korngrenze in unmittelbarer Nähe, so dass Kornveränderungen zwischen 4,5% und Zerreißen des Films diese Diskrepanz möglicherweise erklären und es sich um einen Rissverlauf entlang der Korngrenze handelt anstelle um intragranulARES Rissverhalten. Alternativ könnte es sich auch um einen Riss entlang einer in der gewählten Projektionsrichtung nicht zu erkennenden Zwillingssebene handeln. In unmittelbarer Nähe des Risses wurde vermehrt Kornwachstum und Rekristallisation beobachtet.

Ausgehend von den gefilterten Orientierungskarten wurden die Kristallite erkannt (Abb. 6.48). Zur Auswertung wurde ein Bereich oberhalb des Risses herangezogen. Die quantitative Analyse ergab ungefähr gleichachsige Kristallite mit einer mittleren Kristallitgröße von $d_N(\text{Kristallit}) = 12 \text{ nm}$ und $d_A(\text{Kristallit}) = 25 \text{ nm}$ sowie einer Korngröße von $d_N(\text{Korn}) = 15 \text{ nm}$ und $d_A(\text{Korn}) = 30 \text{ nm}$ für den Ausgangszustand (Abb. 6.32e,f). Die ausgeprägte 6-zählige-Symmetrie der Textur für die $\{110\}$ Kristallorientierung im Ausgangszustand änderte sich im Zugverlauf nicht (Abb. 6.32g).

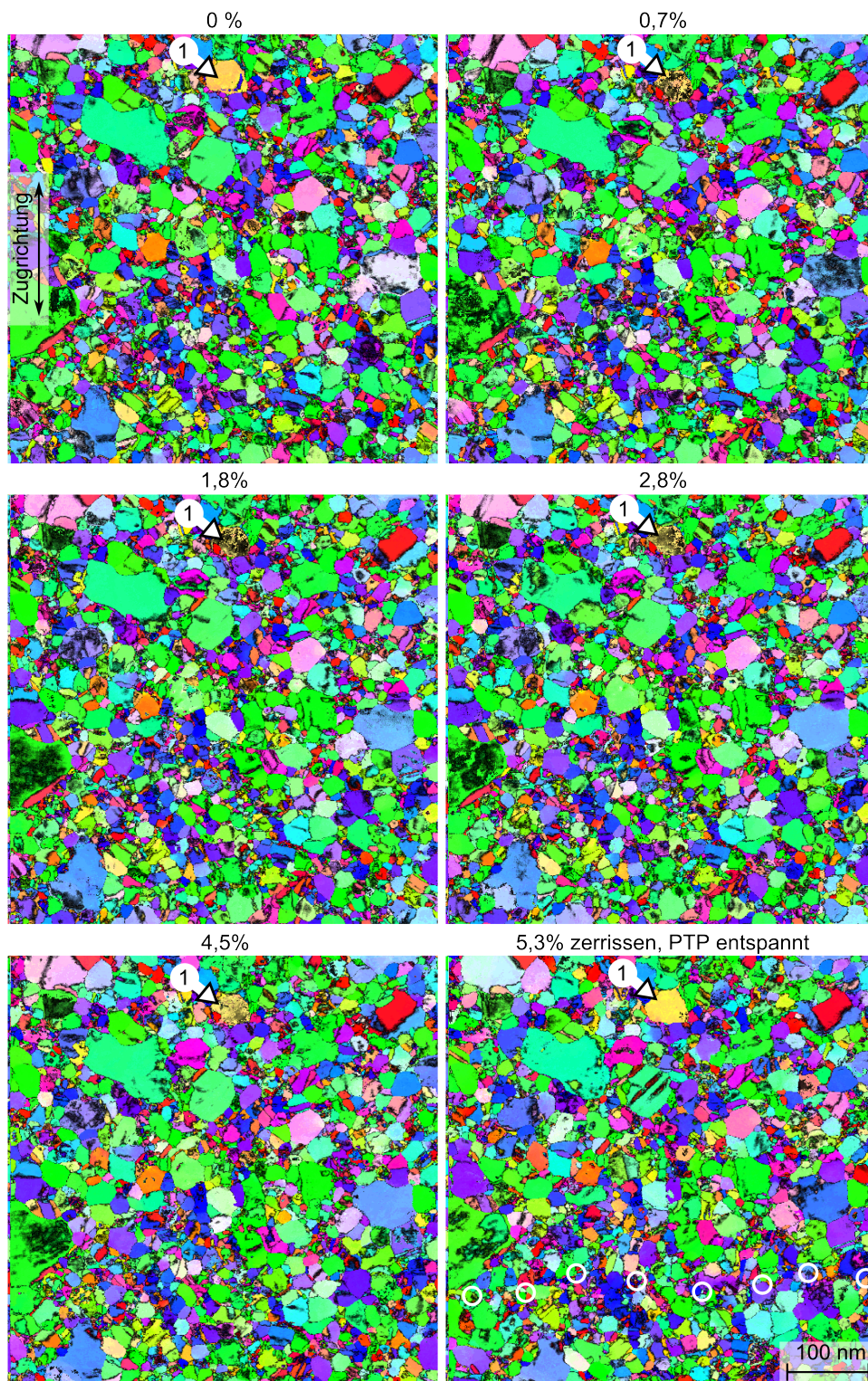


Abb. 6.46.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung. Die Risskante nach 5,3% Dehnung ist mit weißen Kreisen im letzten Bild nach Relaxation des PTPs, das zum Aufeinanderstoßen der Bruchstücke führt, markiert.

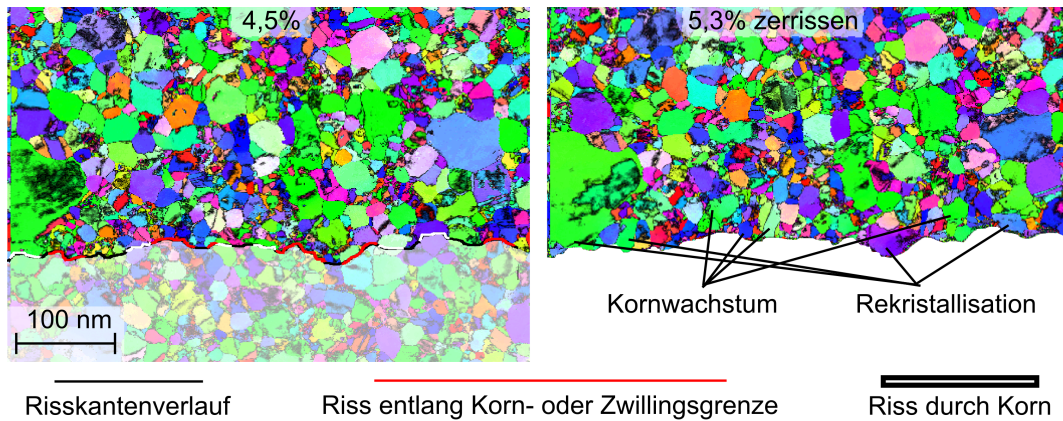


Abb. 6.47.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit der Dehnungszustände vor und nach Zerreißen des Films. Die Risskante ist auf die Orientierungskarte vor Zerreißen bei 4,5% Dehnung projiziert.

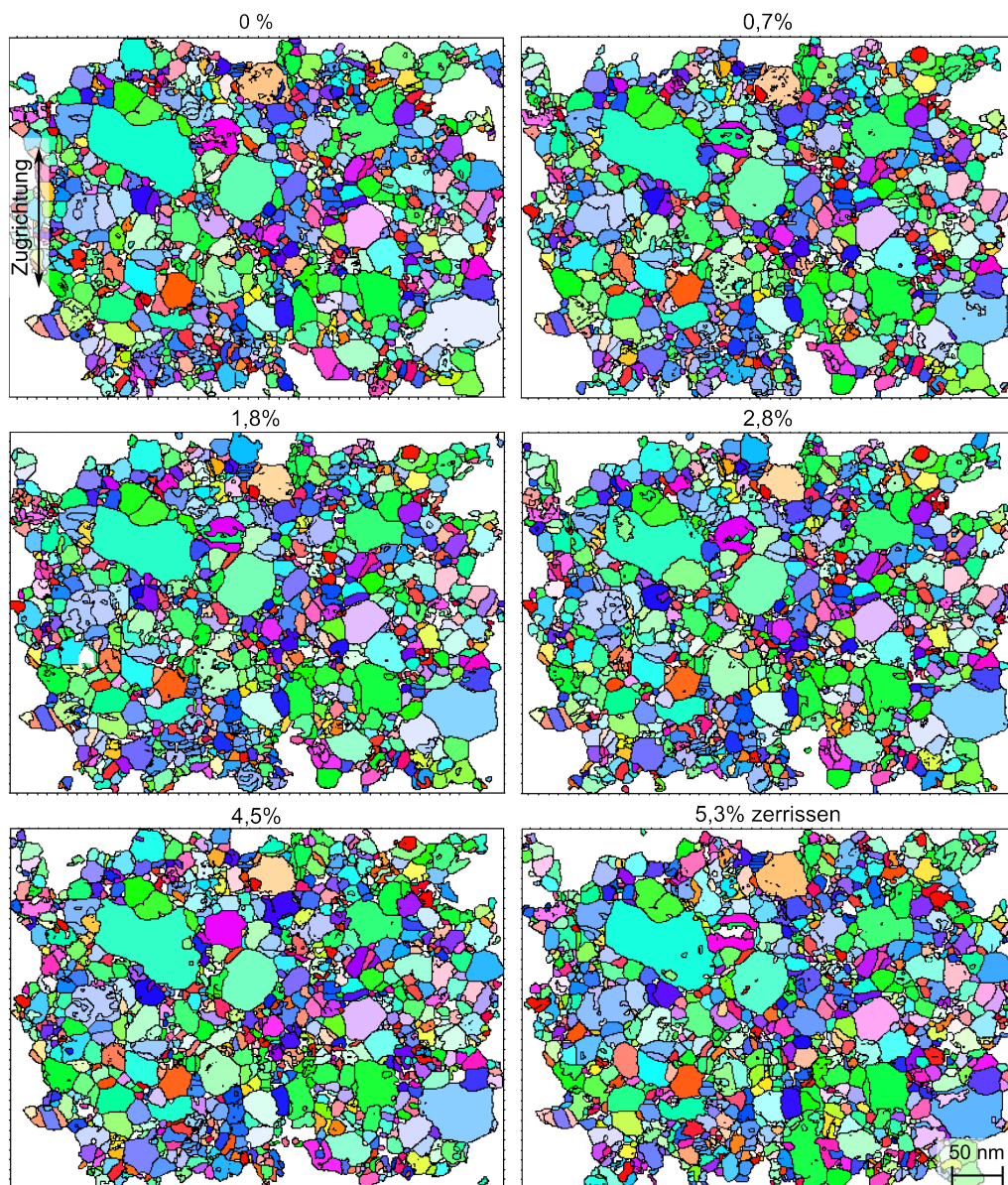


Abb. 6.48.: ACOM-STEM-Orientierungskarten nach Filtern und Kornerkennung in verschiedenen Dehnungszuständen. Projektionsrichtung ist die y-Richtung entlang der Zugspannung.

Lokale Auswertung

Da die globale Entwicklung von Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte nicht eindeutig ist und möglicherweise auf Fehler der Messmethode hindeutet, wird im Folgenden lediglich auf lokale Veränderungen der nc Struktur eingegangen. Die globale Auswertung ist im Anhang Abschnitt A.1.1 zu finden.

In Abb. 6.49 können Veränderungen der $\Sigma 3/\Sigma 9$ -Grenzen beobachtet werden. Zum Beispiel wurde im mit rotem Pfeil markierten Korn im Ausgangszustand eine Tripellinie aus zwei $\Sigma 3$ - und einer $\Sigma 9$ -Grenzen beobachtet. Die Tripellinie bewegte sich bis 4,5% Dehnung zwischen Korngrenze und ursprünglicher Position. Nach Zerreißen hatte sich die Tripellinie aufgelöst. Zurück blieb eine einfache Zwillingsgrenze.

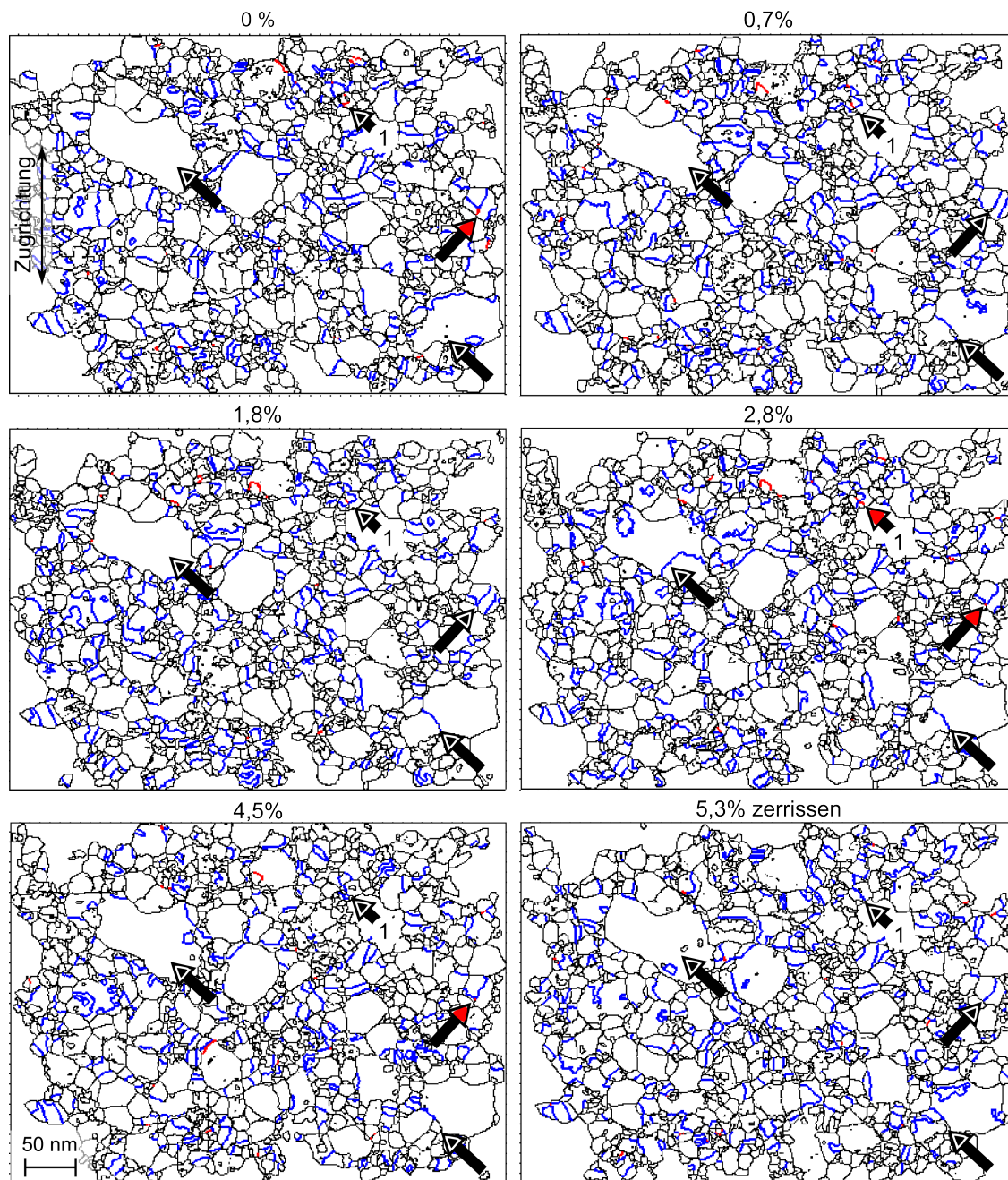


Abb. 6.49.: ACOM-STEM-Kristallitgrenzkarten nach Filtern in verschiedenen Dehnungszuständen (schwarz= Kristallitgrenzen, blau= Zwillingsgrenzen, rot= $\Sigma 9$ Grenzen).

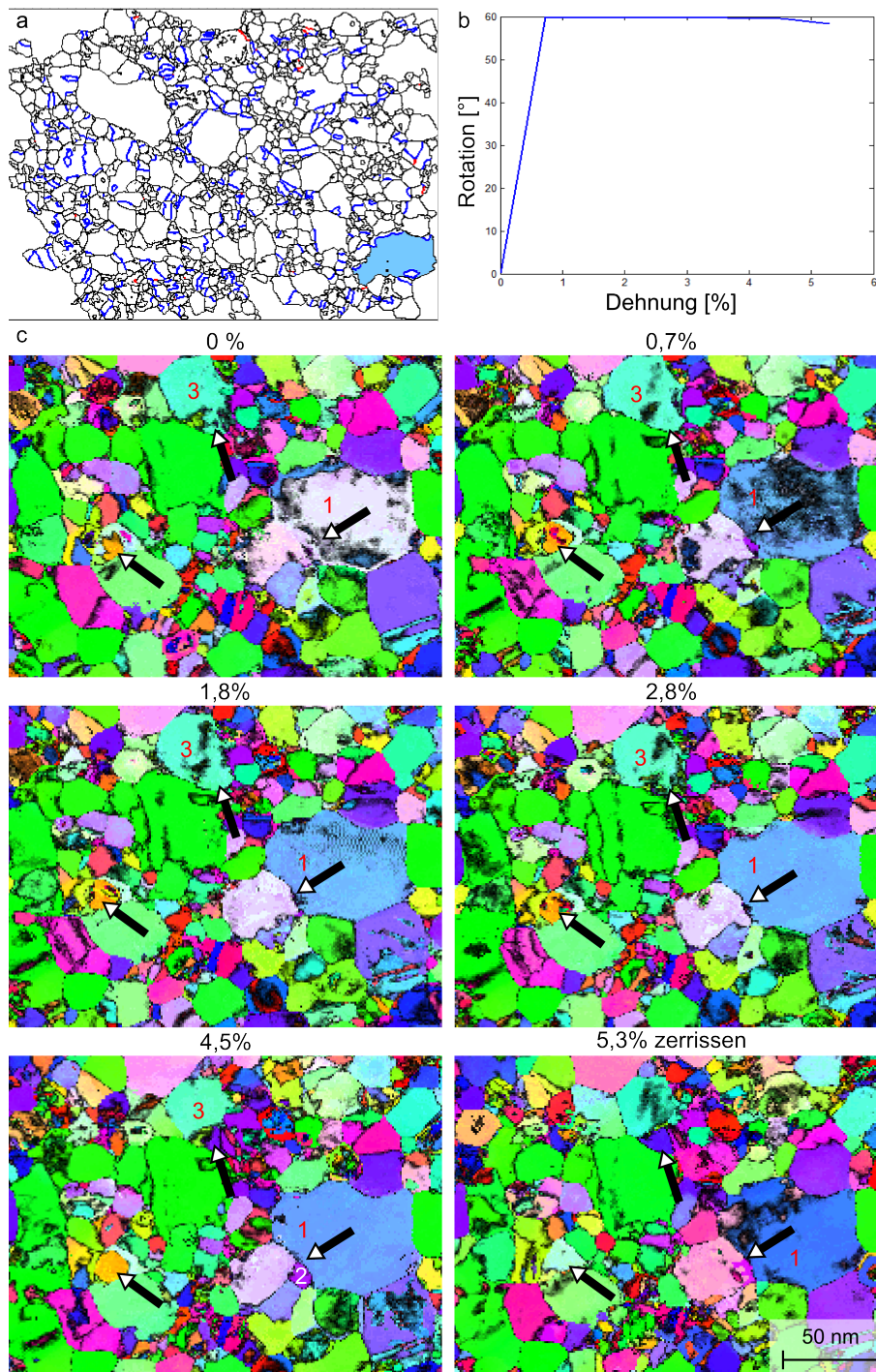


Abb. 6.50.: a) Übersichtskarte der Kristallitgrenzen mit nachverfolgtem Kristallit 1. b) Änderung der Orientierung des nachverfolgten Kristallits 1 aufgetragen gegen die Dehnung. c) Der nachverfolgte Kristallit 1 ist in den Orientierungskarten für verschiedene Dehnungen gezeigt. Andere Kristallite, die eine Änderung im Zugverlauf zeigen, sind auch mit Pfeilen markiert.

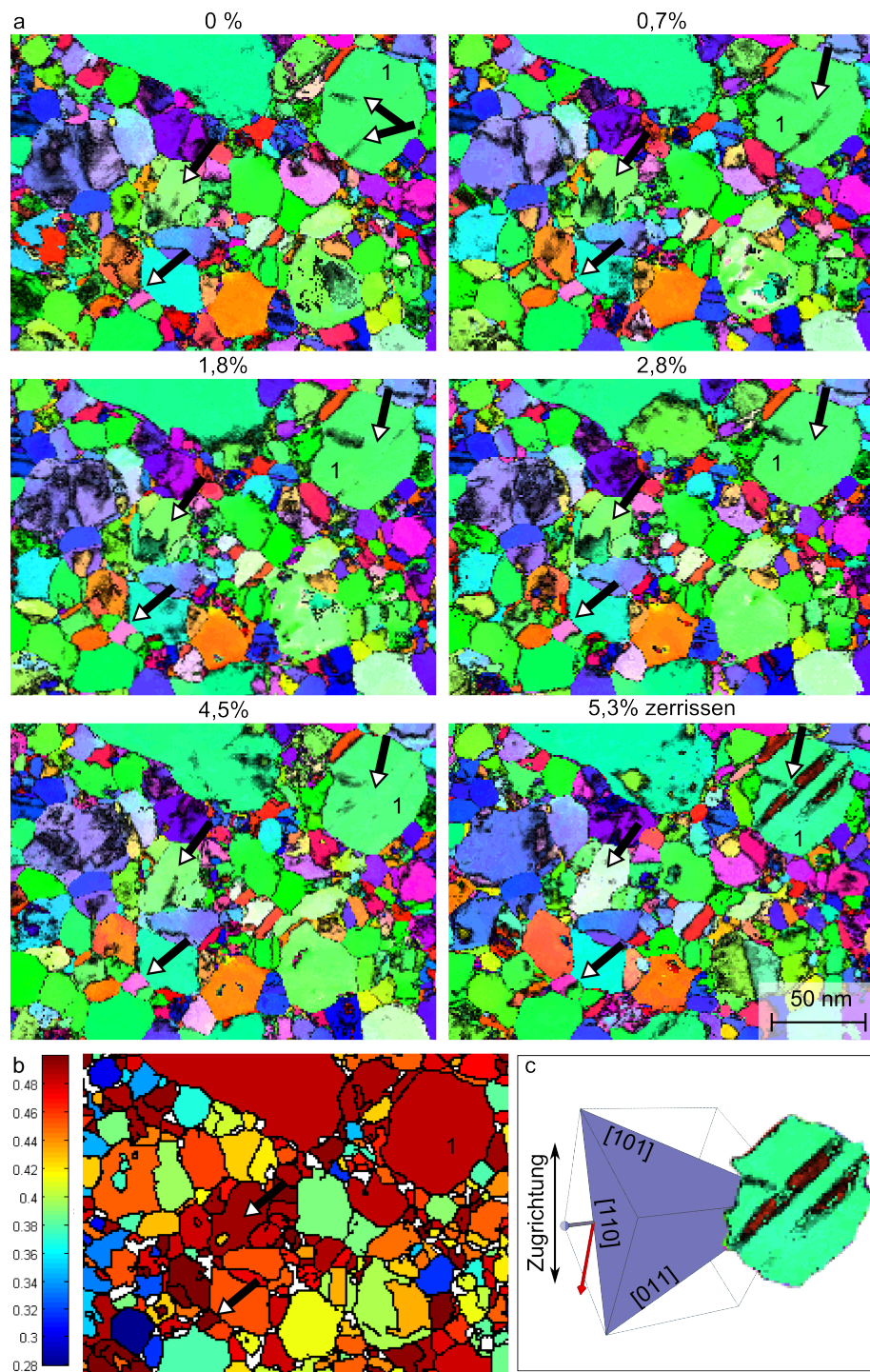


Abb. 6.51.: a) Ausschnitte der Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit für verschiedene Dehnungen. Pfeile zeigen Veränderungen im Gefüge auf (Projektionsrichtung ist die y-Achse entlang der Zugrichtung). b) Schmid-Faktoren für den Ausschnitt in (a) (Skala nebenstehend). c) Korn 1 aus (a) und (b) mit einer der vier (111) Zwillings Ebenen des Thompson-Tetraeders in blau und dem kubischen Kristallgitter. Der blaue Pfeil zeigt entlang der Ebenennormalen und der rote Pfeil entlang einer Zugachse, mit maximalem Schmid-Faktor (jeweils 45° zwischen (111)/[110] und roter Achse).

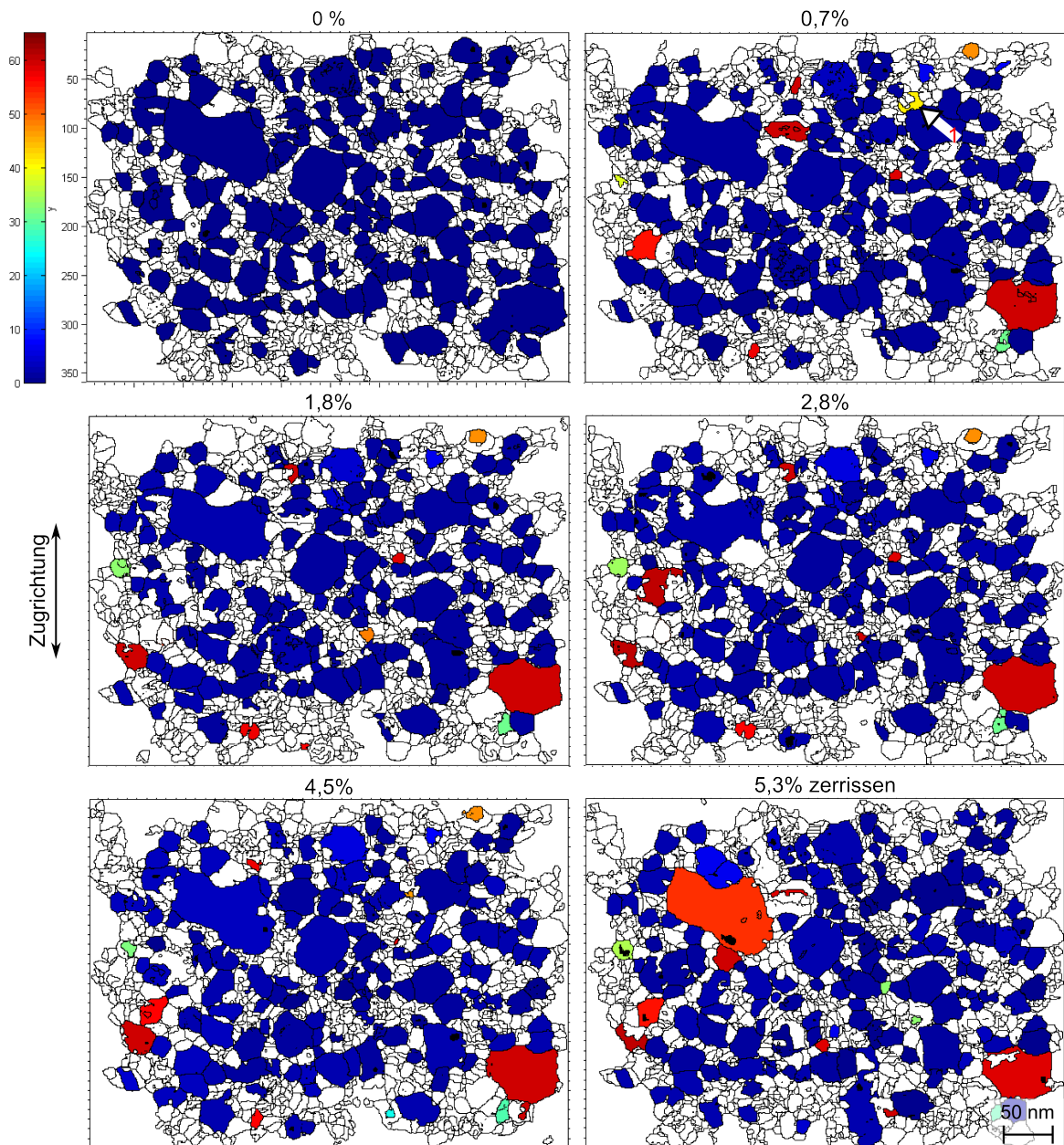


Abb. 6.52.: Nachverfolgte Kristallite dargestellt mit der zugehörigen Kristallitrotation im Verhältnis zum Ausgangszustand für verschiedene Dehnungszustände.

Abbildung 6.50 zeigt die Nachverfolgung des Kristallits 1, der Zwillingsaktivität zeigte (grünes großes Korn in den Orientierungskarten). Dieses nachverfolgte Korn bildete nach lediglich 0,7% Dehnung bereits eine Zwillingsgrenze aus, die bis nach Zerreißen des Film bestehen blieb. Unter dem Zwillingsembryo bildete sich bei 4,5% Dehnung ein neuer Kristallit 2 aus, der sich nach dem Zerreißen bei 5,3% Dehnung wieder mit seinen beiden linken Nachbarn vereinte (siehe dazu Abb. 6.50 und 6.49). Kristallit 3 wuchs bis 1,8% Dehnung und zerfiel anschließend bei 4,5% Dehnung in weitere Kristallite, die bis nach dem Zerreißen Bestand hatten. Die Zerfallsprodukte bildeten Zwillingsgrenzen erst zu dem Ausgangskristallit und anschließend auch zum Nachbarn aus.

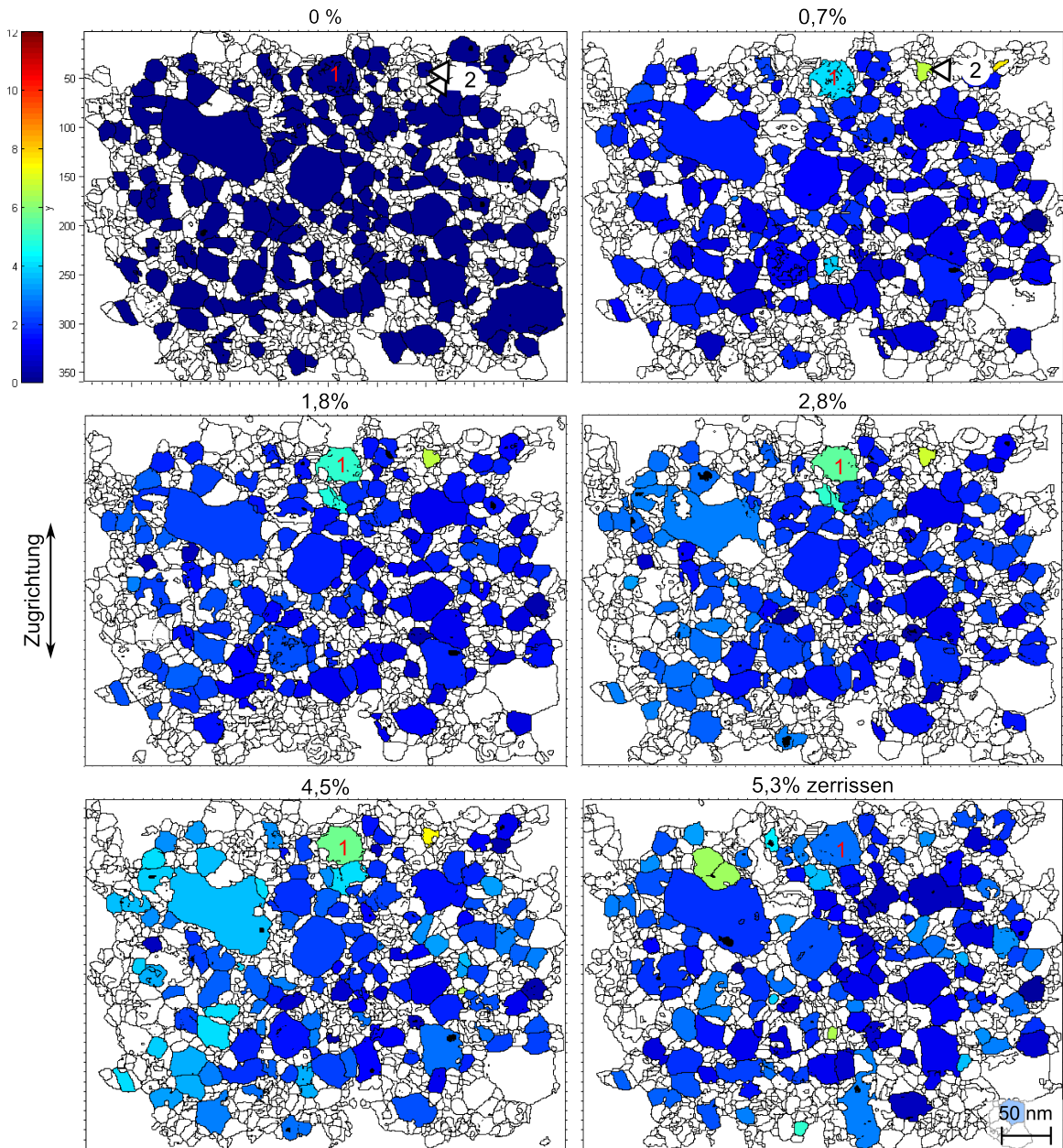


Abb. 6.53.: Wie Abb. 6.52 jedoch mit anderer Skalierung (0-12° Kristallitrotation). Kristallite die eine Kristallitrotation von über 12° aufwiesen, sind nicht dargestellt.

Korn 1 in Abb. 6.51 weist auf einen Aspekt hin, der bisher noch unerwähnt blieb. In Korn 1 wurden im Ausgangszustand Streifen von reduzierter Zuverlässigkeit und nach Zerreißen Zwillinge beobachtet. Wie die Kristallitgrenzkarten zeigen, waren die Zwillinge nach Zerreißen nicht stark ausgebildet bzw. in den Kristallitgrenzkarten als solche nicht detektiert worden (Abb. 6.49). Anhand der Zuverlässigkeit der Orientierungskarten, die auf Anhäufung von Kristalldefekten im Ausgangszustand hinweisen, kann vermutlich die Zwillingsbildung im Endzustand nach Zerreißen vorhergesagt und nachverfolgt werden. Unter der Annahme, dass anfangs vollständige Versetzungen vorhanden waren, könnten nach Zerreißen Stapelfehler durch Aufspaltung der vollständigen Versetzung (Burgersvektor \vec{b}) in zwei Shockley-Partialversetzungen (Burgersvektor \vec{b}_s) entstanden sein (siehe Abb. 6.59a):

$$\vec{b} = \vec{b}_{1s} + \vec{b}_{2s} \quad (6.2)$$

$$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle = \frac{a}{6} \langle 121 \rangle + \frac{a}{6} \langle 211 \rangle$$

Dieser Prozess ist energetisch günstiger als die vollständige Versetzung und somit stabil. Da ein solcher Aufspaltungsprozess entlang der vollständigen Versetzung mehrmals vorkommen kann, entstehen Stapelfehlerknoten (siehe Abb. 6.59f). Ansatzweise sind solche Stapelfehlerknoten nach Zerreißen des Films in Abb. 6.51a anhand roter Streifen, die nicht vollständig durchs Korn 1 gehen, zu erkennen. Die Unterbrechung, auf die der Pfeil zeigt, deutet auf einen Stapelfehlerknoten hin. Bei weiterer Zugbelastung würden sich die Stapelfehler schließlich zu vollständigen Zwillingen ausbilden.

Inwieweit es sich um Versetzungen oder bereits kleinräumig ausgebildete Stapelfehlerknoten im Ausgangszustand handelte, kann nicht abschließend geklärt werden. Die Analyse der Missorientierung zwischen der Matrix und den Streifen mit minderer Zuverlässigkeit deuten auf bereits bestehende Stapelfehlerknoten hin. Die Missorientierung zwischen Streifen und Matrix beträgt jeweils $\sim 60^\circ$ und die zwischen den beiden Streifen untereinander $\sim 40^\circ$, den charakteristischen Winkeln für $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Grenzen. Der Schmid-Faktor des Korns 1 war mit $\sim 0,49$ hoch, was für eine hohe Versetzungsaktivität spricht.

Entlang der Korngrenze von Korn 1 wurden Knicke und strukturelle Veränderungen der Nachbarn im Zugverlauf beobachtet, die meist mit Bereichen von minderer Zuverlässigkeit zusammenfielen. Auch diese Koinzidenz deutet auf Versetzungsaktivität hin.

Wandert eine Zwillingsgrenze vollständig durchs Korn, erfährt das Korn eine 60° Rotation. Aus den Kristallitrotationskarten 6.52 gehen solche 60° Rotation hervor. Darüber hinaus wurden vereinzelt Kristallrotationen von $\sim 25^\circ$ und $\sim 40^\circ$ beobachtet, die vermutlich auf andere CSL-Symmetrien hinweisen. Zum Beispiel vereinigte sich der gelbe Kristallit 1 bei 0,7% Dehnung mit seinem Nachbarn und bildete bei 2,8% eine $\Sigma 9$ -Grenze aus (Abb. 6.50 und 6.49).

Neben der soeben beschriebenen Zwillingsrotation und anderen möglicherweise CSL-Symmetrieoperationen geht aus Abb. 6.53 Kleinwinkelrotationen ($< 9^\circ$) hervor. Ein leichter Rotationsgradient von rechts nach links wurde bei 4,5% Dehnung beobachtet, der nach Zerreißen vollständig verschwand. Dies unterstützt die Texturanalyse, die keine Ausbildung einer Textur zeigte (Ausgangszustand in Abb. 6.44 gezeigt).

Bei Kristallit 1 nahm die Zuverlässigkeit bereits bei 0,7% Dehnung signifikant ab (Abb. 6.53, 6.46). Damit einhergehend wurde eine Kristallitrotation von $\sim 5^\circ$ beobachtet. Die geringere Zuverlässigkeit könnte für eine erhöhte Versetzungsdichte sprechen, die dem Kristallit eine Rotation gab. Nach Zerreißen war die Rotation von Kristallit 1 weitgehend wieder verschwunden und die Zuverlässigkeit hatte sich wieder erhöht. Auch das spricht für die Rotation auf Grund von gespeicherten Versetzungen. Hingegen scheint sich der grüne Kristallit 2 bei 0,7% Dehnung in Abb. 6.53 auf Grund einer Verschmelzung mit dem darunterliegenden Kristallit gedreht zu haben. Die Kornrotation könnte dazu dienen, die Korngrenze abzubauen.

Abb. 6.54 weist noch auf einen anderen Effekt der Kristalliterkennung hin. Die Rotation zweier nachverfolgter Kristallite und deren Standardabweichung der Orientierungen innerhalb des Kristallits ist in Abb. 6.54b zu sehen. Je nach gewähltem Missorientierungswinkel zur Kristalliterkennung (für Abb. 6.54b 5° anstelle von 3° wie in den übrigen Analysen) wurde Kristallit 1 und 2 als ein oder zwei Körner detektiert. Dementsprechend nahm bei der Verschmelzung der Kristallite die Standardabweichung des nachverfolgten Kristallits zu und die mittlere Orientierung drehte sich im Vergleich zur mittleren Ausgangsorientierung. Damit zeigte sich lokal eine Kleinwinkelrotation, die zum Angleich der Orientierung an der Kristallitgrenze führte. Die beiden Kristallite 1 und 2, die im Ausgangszustand nur über einen dünnen Kanal verbunden waren, verdrängten den dazwischen sitzenden rosanen Kristallit bei 2,8% Dehnung auf voller Breite der beiden Kristallite. Der Verlauf von Verschwinden und Erscheinen von Kristalliten an ähnlicher Stelle deutet auf CSL-Umklappprozesse hin, die durch Versetzungsaktivität getragen sind.

In Kristallitbereich 4 in Abb. 6.54 wurde Kornwachstum in einem Bereich von anfänglich nicht zuverlässig detektierten Kristalliten beobachtet, aus dem bis nach Zerreißen des Films ein Kristallit mit guter Zuverlässigkeit wuchs. In keinem Dehnzustand zeigte der Bereich 4 einen hohen Schmid-Faktor (Abb. 6.55). Der blaue Kristallit des Bereiches 4, der nach Zerreißen im weißen Kristallit aufging, zeigte sogar einen sehr geringen Schmid-Faktor. Dies könnte auf einen korngrenzbasierten Deformationsmechanismus hinweisen, was bei kleinen Körnern zu erwarten ist.

Abb. 6.55 zeigt die Schmidfaktorkarten. Da diese Probe keine Verbiegung aufwies (Abb. 6.53), war der verwendete Spannungstensor entlang der y-Achse für die Schmid-Faktoren-Analyse weitgehend ausreichend. Lediglich Lokale Verspannungen wurden damit nicht berücksichtigt. Die automatische Auswertung der Rotationen der nachverfolgten Kristallite mit deren Schmid-Faktoren ist im bivarianten Histogramm in Abb. 6.56 dargestellt. Es wurden zwei Peaks jeweils mit überwiegend hohen Schmid-Faktoren beobachtet, einen um 40° und einen um 60° . Die Kleinwinkelrotationen im bivarianten Histogramm weisen auch kleinere Schmidfaktoren von 0,25-0,3 auf, was auf korngrenzbasierte Rotation hindeutet.

6.4.3 Fazit

Lokal wurde Kornwachstum und -zerfall, sowie Zwillingsaktivität beobachtet. Als vollständiger Durchgang einer Zwillingsgrenze zeigten sich CSL-Rotationen in Rotationskarten. Daneben waren vereinzelt Kleinwinkelrotationen auszumachen, die unter anderem vermutlich als Mechanismus zur Zusammenführung zweier Körner gedeutet werden können. Die Zuverlässigkeit der ACOM-STEM-Daten erscheint als ein Maß für Versetzungsaktivität bei größeren Körnern wahrscheinlich. Eine eingeschränkte Zuverlässigkeit wurde bei Körnern beobachtet, die im weiteren Zugverlauf wuchsen oder Zwillingsgrenzen ausbildeten. Entlang der Risskante, am Ort der größten Deformation wurde vermehrt Kornwachstum beobachtet. Eine Textur bildete sich während der Zugdeformation nicht aus.

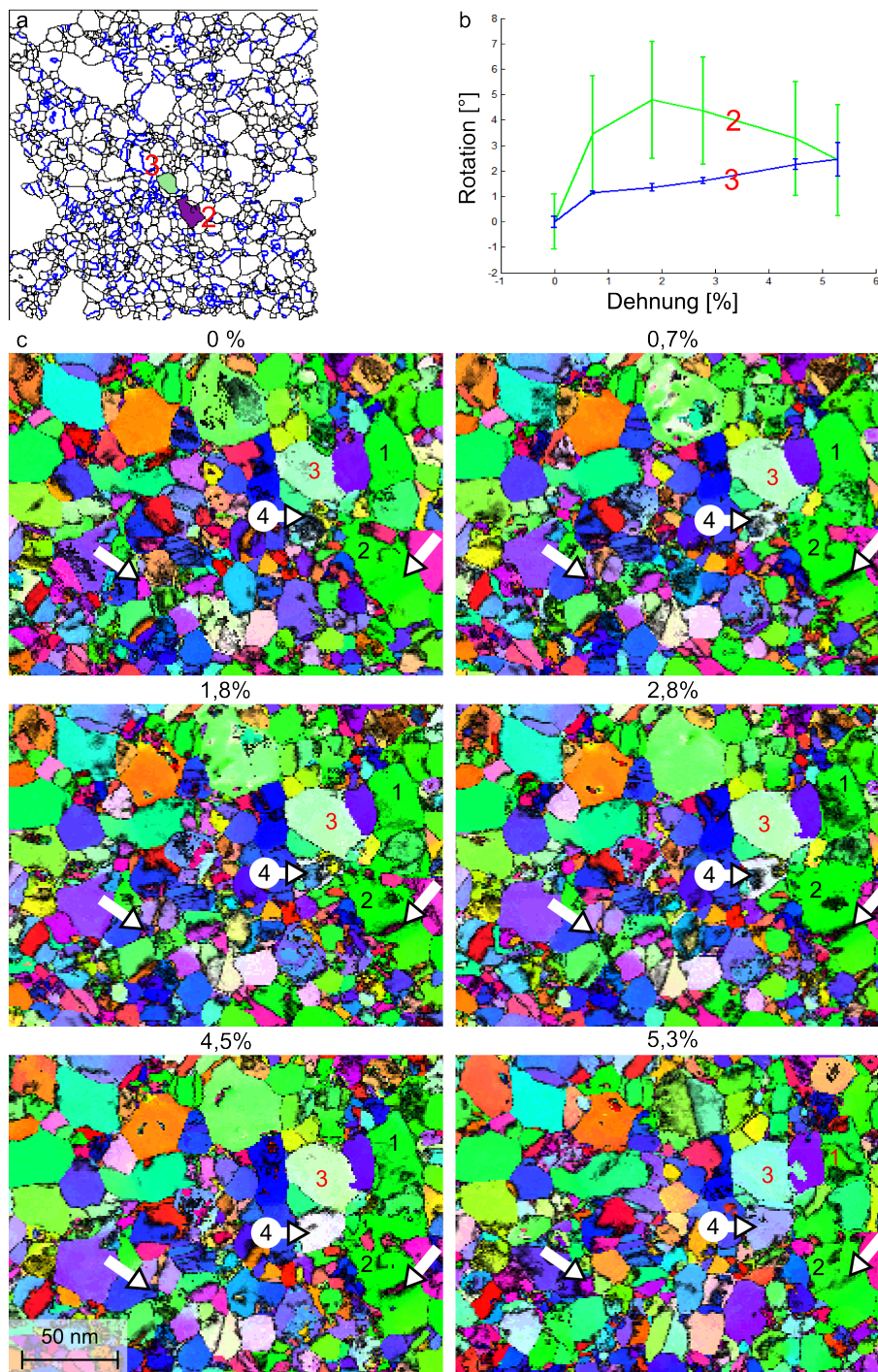


Abb. 6.54.: a) Übersichtskarte der Kristallitgrenzen mit nachverfolgten Kristalliten. b) Änderung der Orientierung der nachverfolgten Kristallite mit deren Standardabweichung zur mittleren Orientierung aufgetragen gegen die Dehnung. c) Die nachverfolgten Kristallite sind in den Orientierungskarten, die mit der Zuverlässigkeit überlagert sind, für verschiedene Dehnungen gezeigt. (In (a) und (b) wurde 5° Missorientierung zur Kristalliterkennung gewählt anstelle 3° wie in übrigen Analysen)

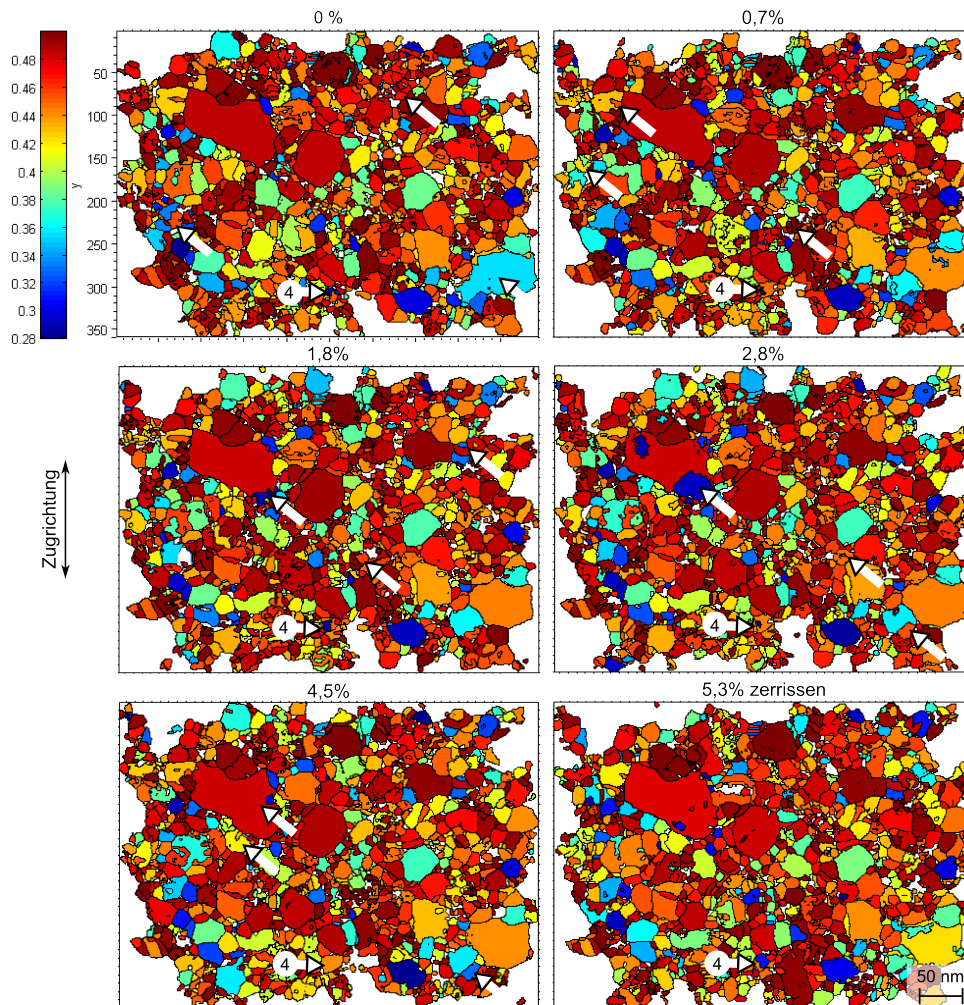


Abb. 6.55.: Gefilterte Kristallite eingefärbt mit der Größe der Schmid-Faktoren (Skala bei 0% Dehnung). Die Pfeile zeigen Veränderungen zu den jeweiligen nachfolgenden Orientierungskarten auf, basierend auf den Rotationskarten Abb. 6.52 und den Schmidfaktorkarten selbst.

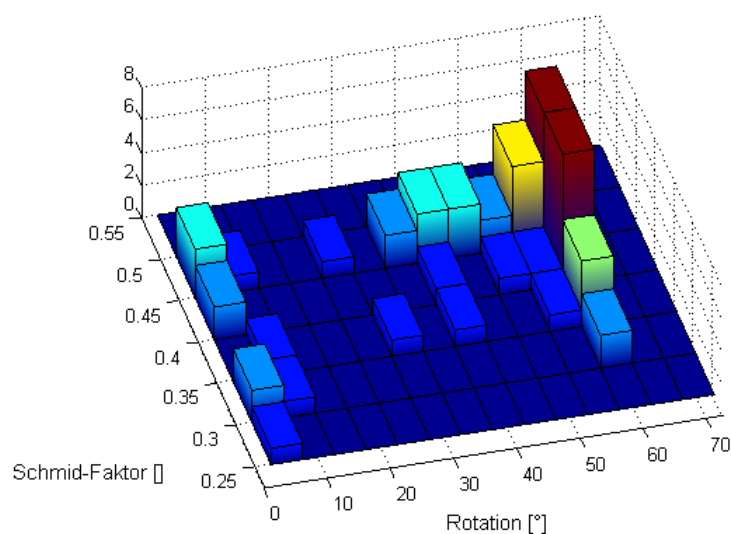


Abb. 6.56.: Bivariantes Histogramm von Rotation und Schmid-Faktoren einzelner nachverfolgter Kristallite. Rotationen kleiner als 5° sind nicht gezeigt.

6.5 Detailbetrachtung der CLS-Rotation

Wie in Abschnitt 3.4 ausführlich beschrieben kann die Uneindeutigkeit zu einem Zwillingsrauschen und zu falschen $\Sigma 9$ -Grenzen führen. In den *in-situ* Auswertungen können durch die Uneindeutigkeit Unsicherheiten bei den beobachteten CSL-Umklappprozessen in nc Au/Pd-Proben während einer Zugverformung entstehen. Daher wurden in ausgewählten Fällen die CSL-Umklappprozesse anhand der experimentellen Beugungsmuster überprüft.

In Abbildung 6.57 wurde ein Korn zu zwei Dehnungszuständen dargestellt, das zuvor in Abschnitt 6.3 als CSL-Umklappkorn detektiert wurde. Die Kreuzkorrelationsindexkarten der beiden Dehnzustände zeigen keine Uneindeutigkeitsorientierung, dafür aber eine Orientierungsverschiebung. Die Kreuzkorrelationsindexkarte in Abbildung 6.57d, h stellt die Kreuzkorrelationsindizes für alle Kristallorientierungen unter Beachtung von Kristallsymmetrien dar. Bei einer Uneindeutigkeit würde die detektierte hkl-Orientierung von Zustand 1 (Abb. 6.57a-d) auf die hkl-Orientierung von Zustand 2 (Abb. 6.57e-h) fallen. Die hkl-Orientierung ist lediglich eine Hälfte des dargestellten Viertelkreises der Kreuzkorrelationsindexkarte. Diese Darstellung zusammen mit der Rotationskarte 6.40 konnte einen „echten“ CSL-Umklappprozess eindeutig nachweisen.

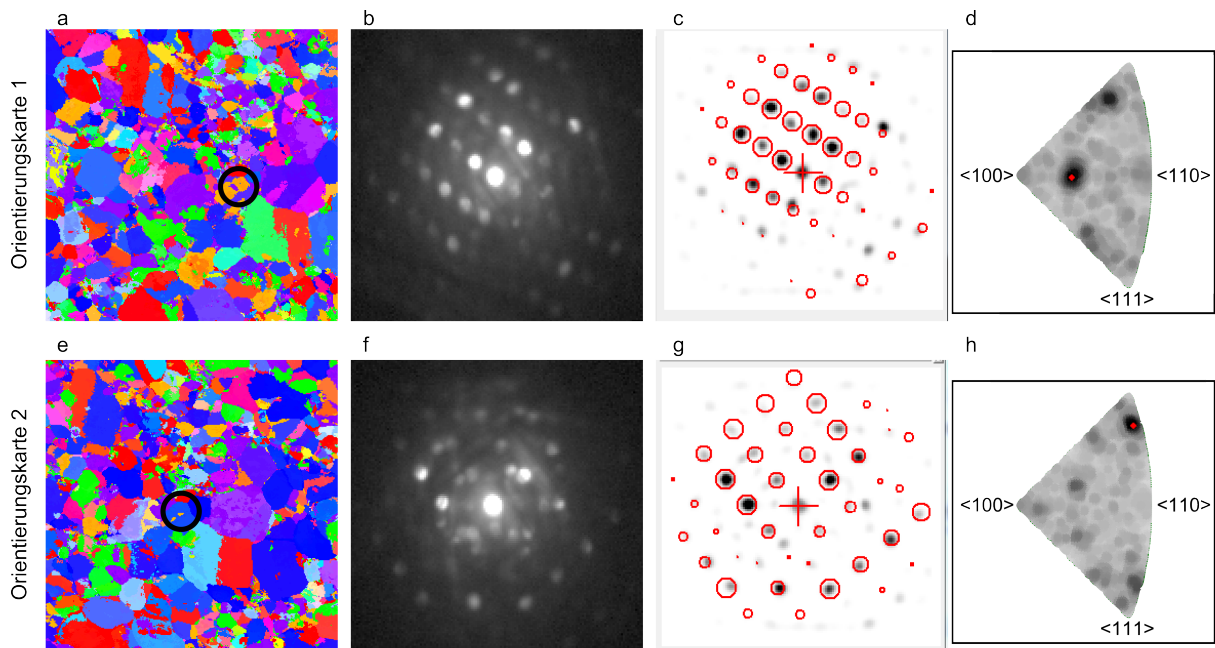


Abb. 6.57.: Gegenüberstellung von Orientierungskarten zweier Dehnungszustände einer Zugserie (Abschnitt 6.3). a-d) Dehnungszustand 1 und (e-h) Dehnungszustand 2. a, e) Experimentelle Beugungsmuster, c-g) invertierte und gefilterte experimentelle Beugungsmuster überlagert mit simulierten Beugungsmustern und d, h) Kreuzkorrelationsindexkarte für alle Kristallorientierungen eines Kornes zu den beiden dargestellten Dehnungszuständen.

6.6 Diskussion

Die Diskussion ist in einen Material- und Methodenteil unterteilt.

6.6.1 Material

Aus den vier hier dargestellten *in-situ* Zugexperimenten am nc PdAu-System wird die Komplexität der Deformationsmechanismen klar ersichtlich. Zahlreiche lokale Veränderungen wurden mit zunehmender Dehnung direkt in den Orientierungskarten beobachtet. Im Folgenden wird erst auf Beobachtungen, die sich auf die Festigkeit der Metall-Dünnsfilme beziehen und anschließend auf die lokalen Veränderungen des nc Struktur eingegangen.

In Abb. 6.58 sind einige Messergebnisse der vier Experimente zusammengefasst. Die Trends der max. Spannung¹ passt ins Bild der HP-Beziehung und Stapelfehlerenergien. Von Au ausgehend wurde mit Zugabe von Pd auf Grund der größeren Stapelfehlerenergie von Pd und kleiner werdenden Korngröße (HP) die Au_{72at%}Pd_{28at%}-Legierung fester. Bei ungefähr gleichbleibender Korngröße zeigte das angelassene Pd wiederum eine größere Festigkeit gegenüber der AuPd-Legierung. Dieser Zusammenhang zwischen Spannung und Legierungsanteil wurde von Birringer *et al.* als näherungsweise linearer Trend beschrieben [unveröffentlicht]. Zwischen dem angelassenen und nicht angelassenen Pd schließlich spielt vermutlich die Korngröße eine Rolle, die zu einer max. Spannung in nc Pd führte.

Lokal zeigten sich Kornrotation, Kornwachstum, Zwillingsentstehung und -auflösung sowie CSL-Rotation als Deformationsmechanismen. Da Zwillingsaktivität, versetzungsgetriebene Kornrotation und CSL-Rotation von Versetzungsaktivität bestimmt sind, werden diese Mechanismen als erstes zusammen betrachtet. Anschließend wird auf das Kornwachstum eingegangen. Nach einer Analyse der Textur wird die Unterscheidung zwischen korngrenzbasierter oder versetzungsbasierter Deformation diskutiert. Abschließend wird der Bauschinger-Effekt betrachtet.

In allen Versuchen wurde CSL-Rotation beobachtet. CSL-Rotation als vollständiger Durchgang von z.B. einer Zwillingssebene durchs Korn, getrieben von Partialversetzungen, ist bisher weitgehend unbeachtet geblieben, da sie in einer globalen Analyse wie XRD sowie mit klassischen TEM-Methoden nicht erkannt werden kann. In einer TEM-Untersuchung wurde eine CSL-Nachbarschaftsbeziehung im Zuge von Kornrotation bereits erwähnt [271]. Die Minimierung der Korngrenzenergie durch Rotation der aneinander angrenzenden Kristallite, die zu niedrig indizierten Σ -Grenzen führt, wird auch in einer Simulation beschrieben [67]. Im Folgenden wird die CSL-Rotation etwas ausführlicher betrachtet und auf die Beweglichkeit der CSL-Grenzen eingegangen, nachdem diese aktiviert wurden.

Je größer das Σ der Koinzidenzgitter (CSL), desto „ungeordneter“ ist das Gitter bzw. geringer ist die atomare Dichte entlang der Grenze der beteiligten Kristallite und desto unwahrscheinlicher ist deren Entstehung [272]. Abweichungen zu den CSL-Gittern beantwortet das System mit Versetzungen.

¹ Hier werden die Spannungen verglichen, die den Kohlefilm nicht berücksichtigen. Die Spannungen mit Kohlefilm erschienen sinnvoller und haben eine geringere Unsicherheit aus folgenden Gründen. Zum einen wurde nur ein *in-situ* TEM-Zugexperiment am Kohlefilm durchgeführt. Somit hat die Subtraktion der Kraft vom Kohlefilm von der Gesamtkraft (Metall-Dünnsfilm + Kohlefilm) zur Darstellung der Spannungs-Dehnungskurve vom Metall-Dünnsfilm alleine eine statistische Unsicherheit und einen systematischen Fehler. Allerdings ist der systematische Fehler zu tolerieren, da die Ergebnisse relativ zueinander vergleichbar sind. Zum anderen ließ die FIB-Präparation keine ideale Zugprobenherstellung zu. An der Schnittfläche entstanden Kerben, die potentielle Sollbruchstellen darstellen und somit die max. Spannung/Dehnung reduzieren. Weiterhin wurde eine Probenform gewählt, die an einer Stelle eine minimale Breite aufwies, um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass die Dünnsfilme in dem Bereich zerreißen, der während des Zugexperiments mit ACOM-STEM nachverfolgt wurde. Für die Vergleichbarkeit der max. Spannung von strukturell verschiedenen Proben würden sich Zugproben mit parallelen Seiten besser eignen als bikonkave Geometrien. Der Vergleich der max. Spannungen ohne Berücksichtigung des Kohlefilms ist somit lediglich relativ zueinander aussagekräftig.

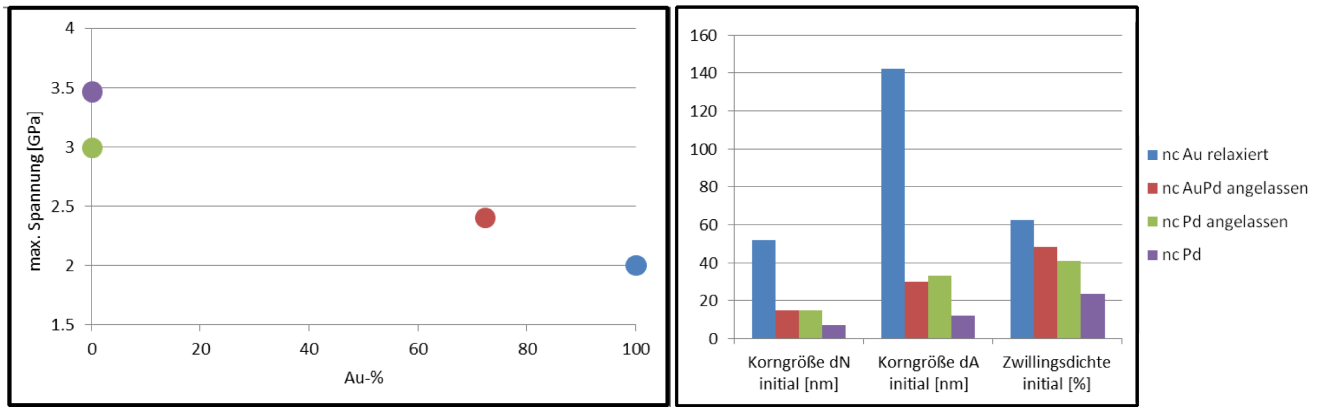


Abb. 6.58.: Zusammenfassung einiger Messergebnisse aus den *in-situ* Zugexperimenten am nc PdAu-System.

CSL-Grenzen können eine hohe Beweglichkeit haben. Allerdings ist die Beweglichkeit stark von der CSL-Grenze sowie von Kristallseigerungen abhängig [273,274]. Die $\Sigma 7$ -Grenze ($38^\circ <111>$) wurde als beweglichste CSL-Grenze herausgestellt [274], wobei Gegenteiliges auch berichtet wurde [273]. Die symmetrische $\Sigma 3$ -Zwillingsgrenze wurde auf Grund ihrer geringen Korngrenzenergie als unbeweglich dargestellt, während andere $\Sigma 3$ -Grenzen (60° entlang anderen Ebenen) eine hohe Beweglichkeit zeigen [271,273].

Der thermodynamisch getriebenen Beweglichkeit steht die versetzungsgetriebene Beweglichkeit gegenüber. In Abschnitt 5 Abb. 5.9 wurde darauf bereits eingegangen. Die Simulationen zeigten, dass bei Pd Partialversetzungen an Zwillingsgrenzen entstehen können, sich diese sukzessiv bewegen und letztlich zu einer Reduktion der Zwillingsgrenzen führen [82,250]. Sind keine Zwillinge vorhanden, müssen Partialversetzungen von Korngrenzen in das defektfreie Korn wandern, die möglicherweise zu Stapelfehler führen und anschließend zu einzelnen Zwillingen durch sukzessive Partialversetzungsbewegung [72,251]. Korngrenzen können als Quelle von Versetzungen oder als Abfluss dienen [275]. Die Aktivierung des Prozesses ist damit gegeben. Die Aktivierung von Partialversetzungen an mehreren Stellen der Korngrenzen gleichzeitig oder nacheinander kann zur Entstehung eines 3-fach Zwillings mit zwei Zwillingsgrenzen ($\Sigma 3$ -Grenze) und einer $\Sigma 9$ -Grenze führen, wie es in Abb. 6.59b, c beschrieben ist. Die anschließende Bewegung der CSL-Grenzen führt schließlich auf eine 0° , 40° oder 60° Rotation gegenüber der Ausgangssituation des Korns ohne CSL-Grenze, je nachdem welche der CSL-Grenzen wandert.

Ein thermisch getriebener Zwillingsumklappprozess basierend auf einem kooperativen Gleitprozess von Versetzungen in Nanopartikeln, der hier auch zum Tragen kommen könnte, wurde von Koga *et al.* vorgestellt (Abb. 6.60) [276]. Der Prozess beschreibt das Umklappen des Thompson-Tetraeders in eine schiefe Dreieckspyramide. Dazu müssen die $\{111\}$ Ebenen des Tetraeders mit ABCABC Stapelfolge auf der jeweiligen darunterliegenden Ebene mit einem Burgervektor von $b = \frac{a}{6} <112>$ kooperativ in die ACBACB Stapelfolge gleiten. Der Prozess von zwei aneinander gesetzten Tetraedern zu zwei zusammengesetzten schiefen Dreieckspyramiden beinhaltet eine 36° Verdrillung um die gemeinsame 5-fach-Achse [276]. Letzterer Prozess kann möglicherweise zu den beobachteten $\sim 40^\circ$ Rotationen beitragen. Die $\sim 60^\circ$ Rotationen werden damit nicht erklärt.

Die CLS-Rotationen zeigten vektoriell keine Vorzugsrichtung. Dies liegt an der Kristallorientierung und den vier möglichen Gleitebenen des kfz Systems, auf denen Versetzungen aktiviert werden können, die zum CSL-Umklappprozess führen (Abschnitt 6.1). Mit der Schmid-Faktoranalyse konnte nachgewiesen werden, dass die CSL-Prozesse vorwiegend bei einem hohen Schmid-Faktor stattfanden. In kfz Metallen können nahezu immer Gleitsysteme aktiviert werden. Das geht aus einer Analyse von 10000 zufällig verteilten Kristallorientierungen hervor, in der die Häufigkeit der großen Schmid-Faktoren am höchsten ist (Abb. 6.61a). Eine ähnliche Häufigkeitsverteilung wurde für alle Kristallite einer Orientierungskarte

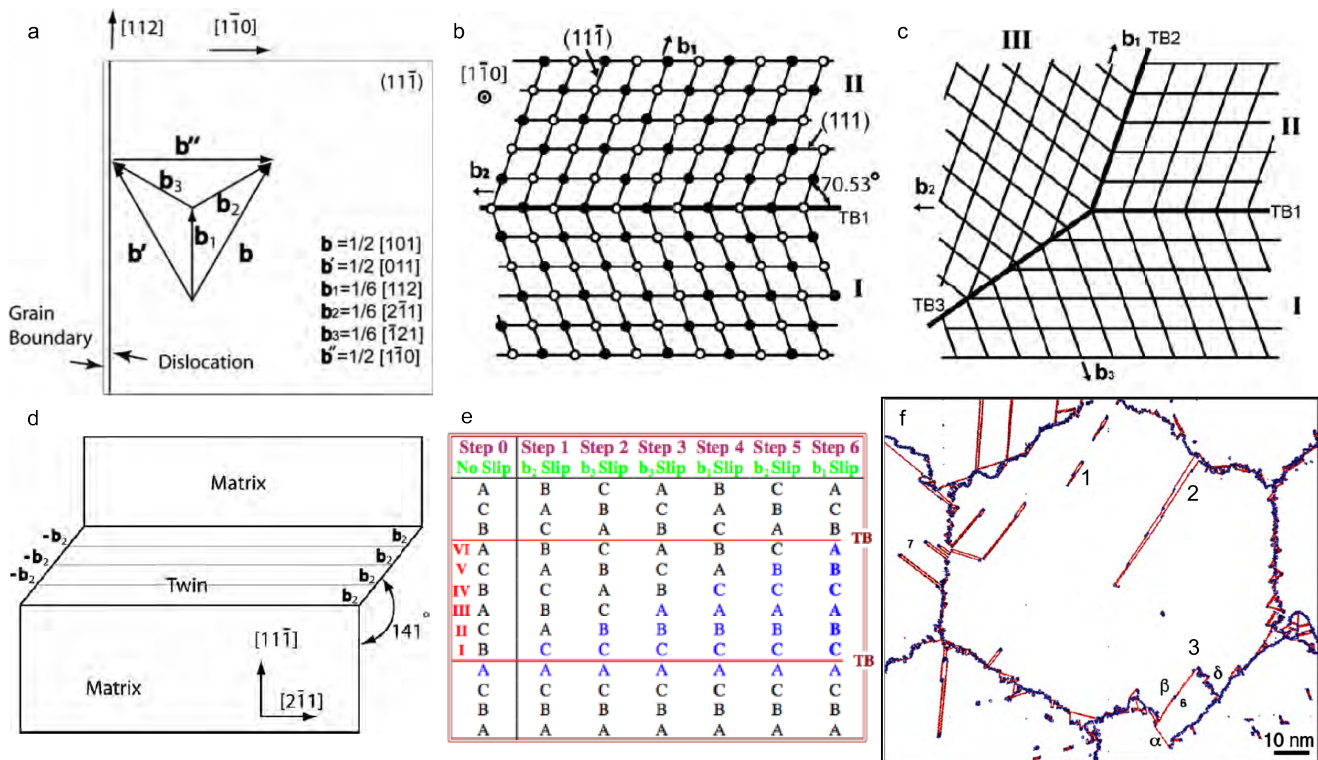


Abb. 6.59.: a) Darstellung eines quadratischen Korns mit einer Versetzung in $[112]$ Richtung und dem Burgersvektor in $\vec{b} = \frac{1}{2}[101]$ Richtung [18]. Ein Zwillingsprozess umfasst die wiederholte Ausführung der Aufspaltung des Burgersvektors \vec{b} in die Partialversetzungen $\vec{b}_1 = \frac{1}{6}[112]$ und $\vec{b}_2 = \frac{1}{6}[2\bar{1}1]$ (Gleichung 6.2) mit anschließender Weiterreaktion von $\vec{b}_1 \rightarrow \vec{b} + (-)\vec{b}_2$. Die Partialversetzungen \vec{b}_2 und $-\vec{b}_2$ wandern an die Korngrenze und bauen schließlich einen Stapelfehler.

b) Verzwillingtes Kristallgitter mit Atompositionen und Richtungsvektoren [18].

c) Entstehung eines 3-fach-Zwillings mit zwei Zwillingsgrenzen ($\Sigma 3$) (TB1, TB2) und einer $\Sigma 9$ -Grenze TB3: Partialversetzungen mit dem Burgersvektor \vec{b}_1 gleiten auf der $(11\bar{1})$ zur Zwillingsgrenze TB1 und produzieren Partialversetzungen mit dem Burgersvektor \vec{b}_2 . Beim Gleiten von \vec{b}_2 entlang TB1 wird die Zwillingsgrenze TB1 nach unten verschoben. Nach Wiederholung dieses Prozesses entsteht der Zwillingskristallit III und die TB3-Grenze [18].

d) Mit der Produktion zahlreicher \vec{b}_2 Partialversetzungen entsteht der Zwillingskristallit, der gegenüber der Matrix verkippt ist [18]. Der Verkippfungswinkel ist abhängig von der Beobachtungsrichtung.

e) Darstellung des „random activation of partials“- (RAP) Prozesses: Insgesamt werden sechs Partialversetzungen emittiert ($\vec{b}_2, \vec{b}_3, \vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_1$), die zur Entstehung des Zwillingskristallits (Zwillingsgrenzen= TB) führen [277].

f) Drei Zwillingsmechanismen wurden in MD-Simulation identifiziert [18, 278]: 1) Der Zwillingskeim entsteht durch das Überlappen zweier Versetzungen auf angrenzenden Gleitebenen. 2) Shockley-Partialversetzungen werden von den Korngrenzen emittiert und lassen einen Stapelfehler entstehen. 3) Zwillingsentstehung durch Korngrenzaufspaltung und -wanderung. Es entstehen die Zwillingsgrenzen α und β sowie eine weitere δ die aus unregelmäßig angeordneten Atomen besteht.

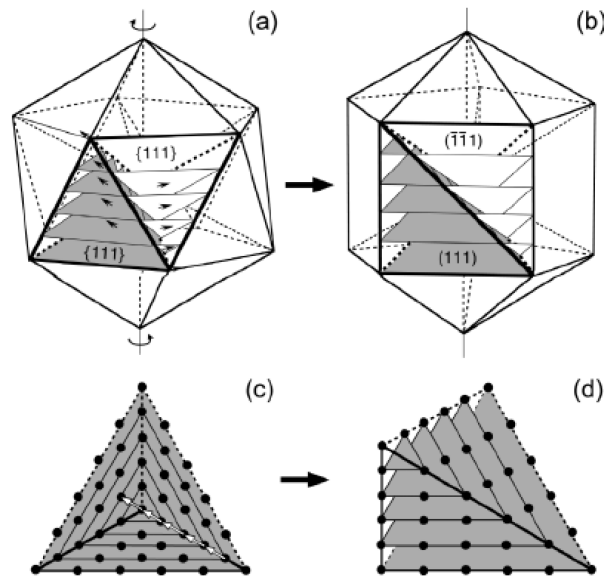


Abb. 6.60.: Ein kooperativer Gleitvorgang könnte Nanopartikel von der Ikosaeder- zur Dekosaeder-Morphologie umwandeln (a→b). Dazu müssten die {111} Ebenen des Tetraeders auf der jeweiligen darunterliegenden Ebene mit einem Burgervektor von $b = \frac{a}{6} < 112 >$ (weißen Pfeile in (c)) kooperativ gleiten. Dies würde den Tetraeder in eine schiefe Dreieckspyramide bringen (c→d) [276].

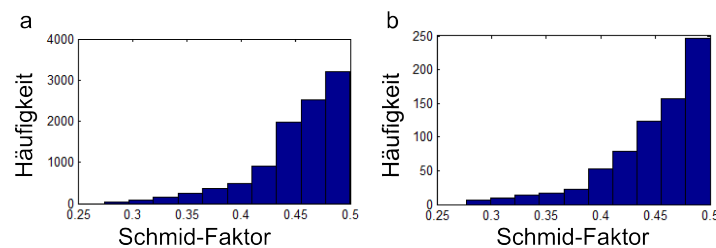


Abb. 6.61.: Schmid-Faktor-Histogramme für zufällig verteilte Orientierungen eines kfz Kristalls (a) und alle Kristallite nach Filtern der angelassenen nc Pd Probe (b).

(Abb. 6.61b) und die CSL-Rotationen beobachtet (siehe bivariate Histogramme der Abb. 6.16, 6.29, 6.43 und 6.56). Andererseits wurden keine CSL-Rotationen bei auffallend kleinen Schmid-Faktoren beobachtet. Auch gibt es keinen Schwellwert der Schmid-Faktoren, ab dem ein Gleitsystem erst aktiviert werden kann und die lokale Belastungsrichtung kann von der globalen Zugrichtung abweichen. Mit lokal unterschiedlichen Belastungsrichtungen würden sich die Schmid-Faktoren anders verteilen und es könnten andere Gleitsysteme aktiviert werden. Diese Betrachtung unterstützt die Annahme einer versetzungsbasierten CSL-Rotation. Im Allgemeinen deutete die Schmid-Faktoranalyse darauf hin, dass es ausreicht, wenn ein Teil der an der Verformung beteiligten Kristallite einen hohen Schmid-Faktor aufweist, um die Verformung zuzulassen. Dies ist zumindest bei Kristalliten, die über eine CSL-Grenze verbunden sind, der Fall.

Neben CSL-Rotationen wurde in Einzelfällen auch Kleinwinkelrotation ($< 15^\circ$) beobachtet. Großwinkelrotationen ($> 15^\circ$), die vermutlich versetzungsbasierte CSL-Rotationen darstellten, wurden allerdings deutlich häufiger beobachtet als Kleinwinkelrotationen. Dies ist aus den Rotationskarten ersichtlich. Kleinwinkelrotationen können durch Korngrenzprozesse oder Versetzungen bedingt sein. Bei versetzungsbasierten Kleinwinkelrotationen ist wie bei CSL-Rotationen keine Vorzugsrichtung auf Grund der Gleitebenen zu erwarten. Hingegen ist eine Vorzugsrichtung bei korngrenzbasierten Rotationen auf

Grund der anliegenden, äußeren Zugspannung durchaus denkbar. Eine Unterscheidung der beiden Prozesse ist mit der hier angewendeten Technik nicht möglich gewesen.

Korngrenzgetriebene Rotation erscheint auf Grund der Geometrie des Kristallitgefüges unwahrscheinlicher als versetzungsgetriebene Rotation. In diesem Fall müsste das Kristallgitter innerhalb des Gefüges drehen, was nur unter Diffusion einer großen Anzahl von Atomen entlang der Korngrenzen zu bewerkstelligen wäre. Dennoch könnte die korngrenzgetriebene Rotation dazu dienen, die Korngrenze abzubauen und mit dem Nachbarn zu verschmelzen (siehe Abb. 1.2). Darüber hinaus ist zu erwarten, dass eine korngrenzbasierte Rotation die Nachbarn beeinflusst. Eine Nachbarschaftsbeeinflussung, bei der Nachbarn mitrotieren, konnte nicht beobachtet werden.

Um die Anzahl der notwendigen Versetzungen mit dem Burgersvektor b für eine versetzungs-basierte Rotation um den Winkel θ bei einer Korngröße d abzuschätzen, dient die Gleichung

$$\theta = \frac{b}{d}. \quad (6.3)$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass bei kleineren Körnern der gleiche Burgersvektor zu einer größeren Rotation führt. Bei Au mit dem Gitterabstand von $a = 0,408 \text{ nm}$ und dem Burgersvektor $\frac{1}{2}\{110\} \rightarrow b = \frac{1}{\sqrt{2}}a = 0,288 \text{ nm}$ ergibt sich eine Rotation von $0,83^\circ$ bei 20 nm Korndurchmesser, für Pd (Gitterabstand $a = 0,389 \text{ nm}$) entsprechend $0,79^\circ$. Dementsprechend sind für eine Kornrotation von 5° in diesem Fall ungefähr 6 Versetzungen notwendig.

Mit der Zwillingsaktivität ist eine Formänderung des Korns zu erwarten, da auf der $\{111\}$ Ebene die Stapelfolge durch Umklappen der Atomanordnung geändert wird (Abb. 6.59d). Dies wurde in der Simulation von Abb. 6.18 an gegeneinander verschobenen Zwillingsgrenzen und ansatzweise im Experiment durch Stufen oder Kanten an den Treffpunkten von Versetzungen mit den Korngrenzen in Abb. 6.51 beobachtet. Wu *et al.* hingegen beschrieben einen Zwillingsprozess, bei dem keine makroskopische Dehnung hervorgerufen wird. Sie bezeichneten diesen Prozess als „random activation of partials“ (RAP), die zufällige Generierung von Partialversetzungen (Abb. 6.59e) [18, 277]. Im klassischen Bild des Umklappprozesses wird immer nur eine Art von Partialversetzungen mit dem Burgersvektor \vec{b}_2 von einem Burgersvektor generiert $\vec{b} \rightarrow \vec{b}_1 + \vec{b}_2$. Für den RAP-Prozess wird davon ausgegangen, dass an einem nc kfz Korn lokal verschiedene Spannungsbeiträge vorliegen, im Vergleich zur global uniaxialen Spannung. Das ermöglicht die Entstehung von Partialversetzungen mit den Burgersvektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 , die sich zusammen zu Null addieren

$$0 = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3. \quad (6.4)$$

Jede dieser Partialversetzungen verschiebt sukzessiv die Stapelfolge ($A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow A$), bis zur Entstehung eines Zwillingskristallits (Abb. 6.59e).

Der RAP-Prozess ist somit eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen der *in-situ* Messungen dieser Arbeit. Trotz CSL-Rotation des Kristallits wurde meist keine auffallende Formänderung beobachtet. Würde die gesamte CSL-Rotation von einem Typ von Partialversetzungen getragen sein, müsste das gesamte Korn abknicken, wie es in Abb. 6.59d zu sehen ist, oder Atomdiffusion entlang der Korngrenze müsste die initiierte Formänderung kompensieren.

Im Folgenden wird auf Kornwachstum eingegangen: Lohmiller *et al.* beobachteten Kornwachstum an nc Ni mit *in-situ* Synchrotron-XRD-Kompressionsversuchen ab 6,2% Dehnung und an nc PdAu-Legierungen ab ungefähr 8% Dehnung [20, 152]. Allerdings zeigten Magnetron-gesputterte PdAu-Filme auf Polyimid in Lohmillers und dieser Arbeit bereits ab 1% Dehnung Kornwachstum (Abschnitt 5) [152, 234]. Der Unterschied, so wurde argumentiert, kommt von der Reinheit, die bei Magnetron-gesputterten Proben größer war als bei den IGC hergestellten Proben für die Kompressionsversuche. Dies passt qualitativ zu den *in-situ* TEM-Zugexperimenten dieses Abschnittes, bei denen lokal Kornwachstum bereits bei wenigen Prozent Dehnung beobachtet wurde, was für ein mikroplastisches Verhalten spricht. Neben dem

lokalen Kornwachstum konnte auch ein Zerfall von Körnern in einer Probe beobachtet werden (auch bei kontinuierlichem Zug).

Unter dem Begriff Rekristallisation werden drei Prozesse zusammengefasst, die primäre, sekundäre und tertiäre Rekristallisation [272]. Bei der primären Rekristallisation heilen Versetzungen im Korn aus. Mit der sekundären Rekristallisation wird die Reduktion der Korngrenzenergie durch Verringerung der Korngrenzfläche bezeichnet. Die tertiäre Rekristallisation minimiert die Gesamtenergie des Systems, indem Körner mit energiereichen Orientierungen in Bezug zur Probenoberfläche von benachbarten Körnern mit energieärmer Orientierung aufgenommen werden.

Diese Rekristallisationsprozesse wurden beim Anlassen der nc Pd und nc AuPd-Proben beobachtet. Dabei minimiert das System die Gesamtenergie, indem Körner mit energiereichen Orientierungen in Bezug zur Probenoberfläche, von benachbarten Körnern mit energieärmer Orientierung aufgenommen werden. Auffallend war das schnellere Kornwachstum unter Einfluss von Wärmezufuhr von nc Pd gegenüber nc AuPd, was für die Stabilisierung von Korngrenzen durch Legieren spricht [55, 279]. Die säulenartige Kornstruktur der gesputterten Filme und eine teilweise vorhandene Texturierung haben möglicherweise einen Einfluss auf das Wachstumsverhalten [271].

Auch im Zug wurden lokal Rekristallisationsprozesse beobachtet. Bereiche bestehend aus vielen Körnern mit minderer Zuverlässigkeit agglomerierten, wie in Abb. 6.54 (Kristallit 4) zu erkennen ist. Dies könnte auf die primäre Rekristallisation hindeuten. Ein Verschieben der Korngrenze, bei dem ein kleines Korn schrittweise Atome an das benachbarte größere Korn abgab (Abb. 6.7 Korn 1), deutet auf die sekundäre Rekristallisation hin. Neben diesem korngrenzbasierten Wachstum wurde versetzungsgetriebenes Kornwachstum beobachtet: Das Korn 2 klappte um, wie es in Abb. 6.7 zu erkennen ist, und vereinigte sich mit dem angrenzenden Korn. Dem gegenüber steht wiederum korngrenzbasiertes Wachstum mit einer langsamen Rotation des Kornes. Eine mit dem Zug fortschreitende Rotation wurde an diesem Korn 2 nicht beobachtet und wurde daher als Mechanismus ausgeschlossen.

Die Koexistenz von versetzungsgetriebenem und korngrenzbasiertem Kornwachstum wurde nicht nur lokal in den Metalldünnschichten dieses Abschnittes beobachtet, sondern auch bei den Kompressionsexperimenten an nc Ni im Abschnitt 4. Im nc Ni-Fall äußerte sich die Koexistenz durch isotropes Kornwachstum, das mit einer versetzungsgetriebenen Entwicklung von elliptischen Körnern überlagert wurde.

Im Folgenden wird der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Deformationsmechanismen diskutiert. Die Unterscheidung in eine mehr oder weniger korngrenzbasierte oder versetzungs-basierte Deformation durch Legierung kann mit der Betrachtung der Korngröße, Zwillingsaktivität oder Kornrotation nicht eindeutig geklärt werden. Es ist zu erwarten, dass die Deformationsmechanismen die gleichen sind, lediglich die Gewichtung der ineinandergreifenden Mechanismen von der Legierungszusammensetzung beeinflusst ist. An Druckversuchen von PdAu-Legierungen konnten Lohmiller *et al.* die Zunahme der deformations-induzierten Textur und des Kornwachstums mit der Au-Konzentration beobachten. Aus diesen Experimenten wurde geschlossen, dass mit der Zunahme der Au-Konzentration die versetzungs-basierte Deformation stärker zum Tragen kommt und die korngrenzbasierte Deformation entsprechend weniger aktiviert wird. Allerdings deuteten bereits Lohmiller *et al.* auf die experimentellen Randbedingungen im Legierungsvergleich hin, besonders bei Magnetron-gesputterten Systemen [152]. Anfangskorngröße und Wachstumswillinge, die durch das Legieren beeinflusst sind, haben einen entscheidenden Einfluss auf die Probeeigenschaften unter mechanischer Belastung, was den direkten Legierungsvergleich erschwert.

Die angelassene Pd-Probe zeigte neben der höheren Spannung auch eine größere Dehnung als die angelassene AuPd Probe, was qualitativ zu den Beobachtungen von Lohmiller *et al.* passt. Bei Zugversuchen an Magnetron-gesputterten PdAu-Legierungen auf Polyimid beobachteten sie die Abnahme der Duktilität von reinem Pd zur PdAu-Legierung [152].

Auch am Rissverlauf wurde ein Legierungseinfluss erwartet. Dennoch ist auch hier keine abschließende Aussage bezüglich des Einflusses der Legierungszusammensetzung möglich, da das Rissverhalten eher durch die Korngröße bedingt war. Tendenziell verlief der Riss bei kleinen Körnern entlang der Korngren-

zen, während bei größeren Körnern der Riss auch das Korn durchquerte. In wenigen Fällen schien der Riss auch durch ungefähr 10 nm große Körner verlaufen zu sein. Eine globale Aussage aus den lokalen Beobachtungen ist allerdings nur eingeschränkt möglich. Bei der angelassenen nc AuPd-Probe ist der Riss an einer Stelle verlaufen, an der es keine großen Kristallite gab. Dementsprechend konnte keine Fragmentierung von Körnern beobachtet werden, sondern nur Wachstum und Rekristallisation um den Riss herum. In der angelassenen nc Pd-Probe hingegen verlief der Riss bei größeren Körnern auch intragranular. Lief der Riss durchs Korn, zeigten seine Nachbarn im Allgemeinen mehr strukturelle Veränderungen, als wenn der Riss entlang der Korngrenze lief, was möglicherweise für ein Überqueren von Versetzungen der Korngrenze spricht.

Rösner *et al.* konnten an IGC hergestellten PdAu-Proben keinen Legierungs- oder Korngrößeneinfluss auf das Rissverhalten feststellen [36]. In allen Experimenten von Rösner *et al.* wurde intergranulares Rissverhalten festgestellt. Verglichen wurden 10 nm und 65 nm Korngrößen, die mit den hier vorgestellten Proben lokal vergleichbar sind. Dies steht im Widerspruch mit dem hier auch beobachteten intragranularem Rissverhalten, was an den unterschiedlichen Herstellungsmethoden liegen kann oder möglicherweise auch an der verwendeten Technik. Mit der Kombination aus HRTEM und BF/DF-TEM, die im Fall von Rösner *et al.* angewendet wurde, blieb möglicherweise der intragranulare Riss unbeobachtet. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Proben eine komplexe Mischung aus inter- und intragranularem Rissverhalten zeigten.

Eine Textur bildete sich in keinem der Experimente aus. Dies deckt sich qualitativ mit Untersuchungen an Magnetron-gesputterten Filmen auf Polyimid, bei denen eine Texturentwicklung erst ab ungefähr > 6% einsetzte [152], ein Bereich, in dem die Filme der *in-situ* Zugexperimente bereits rissen.

Abschließend wird in diesem Teilabschnitt der Bauschinger-Effekt diskutiert. Offensichtlich war, dass die Systeme nach Zerreißen des Films eine Erholung der plastischen Verformung zeigten. Die Erholung äußerte sich in Körnern, die trotz Kornwachstum oder -zerfall im Zugverlauf nach dem Zerreißen nahezu den Ausgangszustand wieder annahmen oder durch Zwillingsgrenzen, die erneut auftauchten oder verschwanden. Letzteres war mehrmalig bei nc Au durch die Belastungs- und Entlastungszyklen während des Zugexperiments beobachtet worden.

Lee *et al.* konnten an Nano-Drähten auch einen reversiblen Prozess aus Zwillingsentstehung und -auflösung durch Änderung der Belastungsrichtung von Zug auf Druck beobachten [280]. Sie schrieben diesen unterschiedlichen Deformationsmechanismen dem Wechsel zwischen den Schmid-Faktoren der führenden und nachfolgenden Partialversetzung zu. Weiterhin zeigten sie, dass dieser Prozess große Dehnungen aufnehmen kann [280]. Die zur Erholung notwendigen Rückstellkräfte können in den Metall-Dünnsfilmen entweder dem Material selbst, in dem Fall als Bauschinger-Effekt, und/oder dem Substrat zugeordnet werden. Die Unterstützung des Metallfilms mit einem Substrat war für den Herstellungsprozess und die Zugexperimente vorteilhaft, um lokale Spannungsüberhöhungen zu vermeiden. Weitere Tests sind notwendig, um zwischen Rückstellkräften auf Grund des Substrates oder auf Grund von gespeicherter Spannung in den Korngrenzen (Bauschinger-Effekt) zu unterscheiden.

In der angelassenen nc Pd-Probe wurden alternierend wiederkehrende und verschwindende Zwillingsgrenzen (Abb. 6.40) beobachtet, obwohl es sich dabei um ein stufenweise zunehmendes Zugexperiment handelte. Da nicht entlastet wurde, können Rückstellkräfte nicht als Erklärung dienen. Möglicherweise ist der alternierende Prozess durch eine Flut von Versetzungen getrieben. So könnten Versetzungen im ersten Schritt eine vorhandene Zwillingsgrenze aus dem Korn treiben und im zweiten Schritt eine neue Zwillingsgrenze generieren, sofern die Quelle der Versetzungen in der Korngrenze sich nicht verschob oder versiegte.

Zusammenfassend wurde beobachtet:

- Kornwachstum, das durch sowohl von Korngrenzprozessen als auch getrieben von Versetzungen getragen ist.
- Zwillingsaktivität, die sich lokal als Entstehung und parallel als Auflösung zeigte.
- CSL-Rotation, die von Versetzungen getragen ist.
- Kleinwinkelkornrotation, die entweder von Korngrenzprozessen oder von Versetzungen getragen ist.
- Komplexe Mischung aus inter- und intragranularem Rissverhalten.
- Teilweise Erholung der plastischen Verformung nach Zerreißen des Films, die auf einen Bauschinger-Effekt deutet, sowie wiederkehrende Zwillingsentstehung und -auflösung.

6.6.2 Methode

Es konnte keine Relaxation des Materials während der Haltesegmente im kraftkontrollierten Zug festgestellt werden. Möglicherweise könnte dies an dem Verhältnis von PTP- und Substratkraft zu Probenkraft liegen. Die Kraftdifferenz ΔF der Relaxation ist im Vergleich zur angelegten Kraft, die nötig ist, die PTP-Backen auseinanderzudrücken und den Kohlefilm zu dehnen, zu gering, so dass sich die Relaxation kaum in einer messbaren Auslenkung äußert. Somit bleibt eine möglicherweise vorhandene Probenrelaxation unbeobachtet. Eine Möglichkeit wäre es, PTPs mit weicheren Federkonstanten zu verwenden. Allerdings unterstützen die steiferen PTPs die Proben besser, um Schäden durch Transport und Einbau zu vermeiden. Ein anderes Zugdesign, das ohne PTPs auskommt, wäre von Vorteil. Dies könnte möglicherweise auch ein langzeitstabiles und auslenkungskontrolliertes Zugexperiment ermöglichen. Der Vorteil davon wäre: Die Vermeidung von Kriechdehnung der Probe und Zugexperimente bis in den Bereich der plastischen Verformung bei Langzeitexperimenten mit Haltesegmenten für die Aufnahme von Orientierungskarten. Die Vermeidung des Kohlefilms könnte durch Reinigung der Zugprobe im Sauerstoffplasma realisiert werden, ohne den Vorteil der Stabilisierung bei der Probenpräparation zu verlieren. Hingegen könnte ohne den Kohlefilm eine Spannungslokalisierung im Zug auftreten und zum vorzeitigen Zerreißen des Films führen.

Wie die Ergebnisse klar gezeigt haben, ist die Einzelkornanalyse an zahlreichen Kristalliten kombiniert mit einer globalen Auswertung zielführend, um z.B. Kornrotation von Probenverbiegung oder Probenverkipfung zu unterscheiden. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich mit vorhergegangenen Untersuchungen mit NBD an zwei Körnern im nc Gefüge, wie sie in Abb. 1.9 dargestellt sind. Ein Korn diente als Referenz, das andere als das rotierende Korn [5]. Wie die Einzelkornanalyse zeigte, reichen zwei Körner für eine Aussage definitiv nicht aus, da der dünne TEM-Film sich lokal verbiegen kann. In einem anderen Experiment wurde die Kornrotation durch die Winkelbeziehung von Zwillingsgrenzen in benachbarten Körnern verfolgt [271]. Dies hat den Nachteil, dass Zwillingsgrenzen offensichtlich sein müssen, durch z.B. zwei parallele Zwillingsgrenzen, und scheitert sobald die Zwillingsgrenze verschwindet. Im Vergleich dazu ermöglicht ACOM-STEM in Kombination mit der Nachverfolgung von Einzelkörnern unabhängig von Nachbarn und offensichtlichen Zwillingsgrenzen die Kornrotation zu detektieren.

Jedoch ist in der hier umgesetzten Variante der Einzelkornerkennung mit ACOM-STEM einiges an Geschehnissen unbeobachtet geblieben, da tendenziell größere Kristallite nachverfolgt wurden. Minimale Verschiebungen zwischen den Orientierungskarten machten das Nachverfolgen mit kleiner werdenden Kristallen zunehmend schwieriger. Denkbar wäre die manuell ausgewählte x-y-Koordinate, die momentan zur Kristallselektion in jeder Orientierungskarte angewendet wird, für jede einzelne Orientierungskarte separat anzugeben. Dies würde den Selektionsprozess jedoch um ein Vielfaches verlangsamen.

Auch ist der Code, wie er hier zur Anwendung kam, in der Art implementiert, dass ein nachverfolgter Kristallit in allen Orientierungskarten vorhanden sein musste. Kristallite, die im Verlauf des Zugversuchs in viele Kristallite zerfielen, waren so *per se* von der Nachverfolgung ausgeschlossen. Dies wurde jedoch visuell detektiert und somit nicht von der qualitativen Analyse ausgeschlossen.

Bei Proben, die während des Zugs eine starke Gesamtverbiegung erfuhren, funktionierte der Uneindeutigkeitsfilter nur unzureichend und Fehlinterpretationen sind nicht auszuschließen. Die genauere Betrachtung eines automatisch erkannten CSL-Umklappprozesses in Abschnitt 6.5 belegte, dass der Prozess vorhanden ist. Um das Uneindeutigkeitsfiltern innerhalb der Zugserie zu verbessern, müsste die lokale Verbiegung der Probe mit berücksichtigt werden, dessen genaue Bestimmung bei eventuell vorhandenen echten Kleinwinkelrotationen oder CSL-Rotationen der Nachbarkristalliten nicht trivial ist.

Es ist zu erwarten, dass die hier gewonnenen Erkenntnisse mit einem Vergleich von FEM-Simulationen, wie es für EBSD-Daten bereits getan wird, zusätzliche Informationen hervorbringen [281, 282]. Weiterführende Simulationen und Experimente könnten den Einfluss der vergrößerten Oberfläche im Vergleich zu Experimenten an Bulkproben klären. Bei den *ex-situ* Experimenten an 1 μm dicken nc Pd-Filmen wurde signifikant mehr Kornwachstum beobachtet als *in-situ* an ~ 50 nm dünnen Au/Pd-Filmen. Die vergrößerte Oberfläche in Dünnschichten hat, wie bereits anhand der Simulationen in Abschnitt 6.1.2 diskutiert, einen Einfluss auf die Deformationsmechanismen. Der hier beobachtete CSL-Umklappprozess könnte dadurch im Gegensatz zu anderen Mechanismen bevorzugt sein.

7 *In-situ* TEM-Zugexperimente an nanoverzwillingtem Kupfer

In den vorangegangenen Kapiteln zeigte sich die Zwillingsaktivität als einer der Deformationsmechanismen von nc Metallen. Mit Messungen an nanoverzwillingtem (nt) Cu wird im Folgenden die Stabilität von Zwillingsgrenzen und deren Einfluss auf die Deformation im uniaxialen Zug untersucht [283].

Nanoverzwillingte Metalle zeigen eine ähnlich hohe Festigkeit wie nc Metalle, jedoch mit einer höheren Duktilität. Das erhöht die Attraktivität hochverzwillingter Systeme und führte zu zahlreichen Untersuchungen. Auch sind die Deformationsmechanismen der einzigartigen Kombination aus hoher Festigkeit und Duktilität weiterhin in der Diskussion [249, 284–288]. Zwar sind Zwillingsgrenzen Barrieren für Versetzungen, jedoch sind sie auch zugleich Quellen für Versetzungen [284, 289, 290]. Ersteres kommt hauptsächlich in Cu, das eine geringe Stapelfehlerenergie von 55–78 mJ/m² [291] hat, und letzteres in Pd, das eine hohe Stapelfehlerenergie hat, zum Tragen [82]. Zwillingsgrenzen nehmen zudem eine ähnliche Rolle wie Korngrenzen ein. Nimmt der Abstand der Zwillingsgrenzen ab, erhöht sich die maximale Festigkeit. Die Hall-Petch-Beziehung kann auf Zwillingsgrenzen übertragen werden [249, 284]. Im Gegensatz zu den Korngrenzen zeigen die Zwillingsgrenzen eine geringere Neigung zur Migration, da Zwillingsgrenzen eine geringere Energie besitzen als Korngrenzen [249]. Somit sind sie thermodynamisch stabiler und zeigen nicht wie das nc Pendant Kornwachstum.

Nanoverzwillingtes Cu kann bereits routinemäßig hergestellt werden, während nt Pd_xAu_{1-x} mit vergleichbarer Dichte an Zwillingsgrenzen gegenüber zufälligen Korngrenzen als Bulkmaterial nicht verfügbar ist. Daher bot sich Cu für Untersuchung des nt Systems an.

Cu hat auf Grund der geringen Stapelfehlerenergie die Tendenz vermehrt Zwillingsgrenzen auszubilden. $\Sigma 3$ {111} Zwillingsebenen werden als kohärente Zwillingsgrenzen (CTB) bezeichnet. Zwillingsgrenzen, die nicht die $\Sigma 3$ {111} Bedingung erfüllen, werden als inkohärente Zwillingsgrenzen (ITB) bezeichnet [292]. Dazu gehört die {110} 60° und die {112} 60° Zwillingsgrenze [292, 293]. Beide treten bei epitaktisch gewachsenen Schichten auf. Dabei entstehen die ITB entlang der Wachstumsrichtung und die CTB rechtwinklig dazu. Das Resultat sind säulenartige Körner mit CTB, die in Wachstumsrichtung einkristallin erscheinen.

Hauptsächlich wurden Untersuchungen, meist Zugexperimente an Bulk-Materialien entlang der Schichtebene bzw. der CTBs durchgeführt. Mit einem speziellen Herstellungsverfahren konnte Jang *et al.* ITB freie Säulen mit einem Durchmesser < 100 nm herstellen und damit lediglich die Deformationsmechanismen der CTB untersuchen [285]. Dabei verglichen sie Säulen mit orthogonalen und verkippten CTBs in Bezug zur Zugrichtung. Die orthogonale Probe zeigte Dehnungslokalisierung, die durch Interaktion von Zwillingsgrenzen mit Versetzungen hervorgerufen wurde, während die verkippte Probe Auflösung von Zwillingen zeigte.

Mit Indentationstests einmal entlang der CTB und einmal entlang der ITBs wurde eine orientierungsabhängige Härte berichtet und dies den Zwillingen zugeschrieben [286]. Jedoch könnte die Orientierungsabhängigkeit auch von der Härte-Anisotropie des Kupfers bestimmt sein [294, 295]. Weiterhin ist das Deformationsverhalten von Kupfer im Allgemeinen vom Schmid-Faktor dominiert [82].

Damit wird offensichtlich, dass wenn die Härte, das E-Modul oder das Deformationsverhalten richtungsorientiert untersucht wird, nicht nur der Einfluss der Zwillinge berücksichtigt werden muss, sondern auch

die Anisotropie von Kupfer. Im Folgenden werden Zugexperimente beschrieben, bei denen die Zwillings-ebenen parallel und orthogonal zur Zugrichtung ausgerichtet wurden. Bei der Durchführung wurde die ACOM-STEM-Methode des vorangegangenen Abschnitts verwendet. Damit unterscheiden sich die Experimente in der verwendeten Methode und Orientierung der Zwillings-ebenen von den Experimente von Jang *et al.*. Sie setzten BF/DF-TEM bei der Untersuchung ein. Die Unterschiede in der Methode und der Orientierung ermöglichen weitergehende Untersuchungen.

7.1 Experiment

Für die Herstellung von bikonkaven TEM-Zugproben wurde eine FIB verwendet. Zwei Querschnittsproben wurden dem Bulk-Material entnommen, auf Elektronentransparenz mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strahlstroms von 1,5 pA gedünnt und auf einen PTP-Chip transferiert. Nach der Befestigung mit Pt-Abscheidung erfolgte das Zuschneiden der Zugproben (Abb. 7.1 und 7.2a). Diese, bei der die CTBs normal zur Zugrichtung ausgerichtet wurden, wird im Folgenden nCu (Abb. 7.2b), die bei der die CTBs parallel zur Zugrichtung ausgerichtet wurde, pCu (Abb. 7.2c) genannt.

Die ACOM-STEM-Datenaufnahme erfolgte bei 200 kV in μ p-STEM-Modus mit den Einstellungen „spot size“ 8, „gun lens“ 6, Extraktionsspannung von 4,5 kV, 30 μ m C2 Blende und 100 mm Kameralänge. Die dehnungskontrollierten *in-situ* TEM-Zugexperimente wurden, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben,

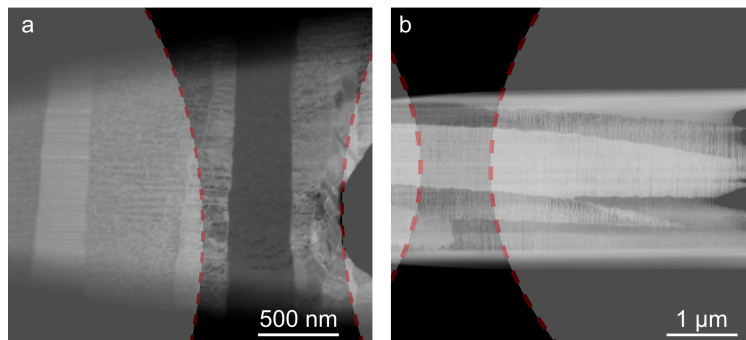


Abb. 7.1.: FIB-STEM-Bilder der Proben nCu (a) und pCu (b) vor FIB-Zuschnitt. Die Zuschnittsschablonen sind gestrichelt dargestellt.

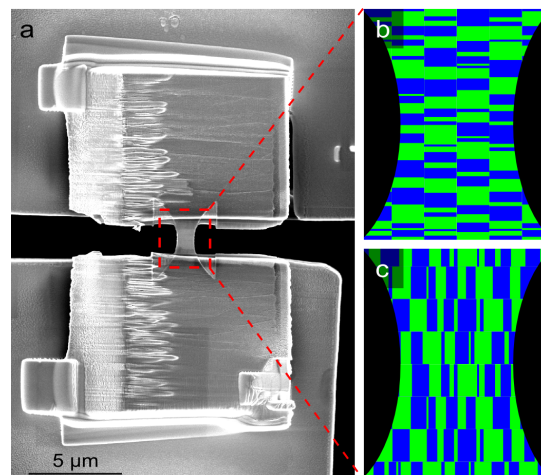


Abb. 7.2.: a) PTP mit FIB zugeschnittener nt Cu-Zugprobe. b-c) Schematische Anordnung der Zugexperimente an nt Cu (Zugrichtung ist vertikal): b) Zwillings-ebenen normal zur Zugrichtung (nCu); c) Zwillings-ebenen parallel zur Zugrichtung (pCu).

mit einer Dehnrates von 0,5 nm/s ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ 1/s) durchgeführt. Allerdings wurden die ACOM-STEM-Orientierungskarten im entlasteten Zustand aufgenommen. Während des Zugexperiments wurden μ p-STEM-Bilder zur Bestimmung der wahren Dehnung mit DICT, aufgenommen [296]. Die Auswertung der ACOM-STEM-Orientierungskarten erfolgte, wie zuvor in Abschnitt 3.2 dargestellt.

7.2 Ergebnisse

Die Kraft-Dehnungskurven zeigen die Belastungszyklen, denen die beiden Cu Proben ausgesetzt wurden. Es ist zu bemerken, dass meist lediglich die Belastungs-, nicht die Entlastungskurven dargestellt wurden¹. Die kleineren Stufen und das Rauschen sind durch die DICT-Auswertung entstanden und sind nicht materialinhärent. Keine von beiden Proben zeigte ein ausgeprägt plastisches Verhalten. Kurz nach dem Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich der Kraft-Dehnungskurven rissen beide Proben. Die maximale Dehnung, bei der die nCu Probe nach 3 Belastungszyklen bis zur plastischen Verformung zerriss, lag bei ungefähr 3%. Hingegen zerriss die pCu Probe bereits nach 3 Belastungszyklen bis zur plastischen Verformung bei ungefähr 2,3% maximaler Dehnung.

Abb. 7.4 und 7.5 zeigen μ p-STEM-Bilder und ACOM-TEM Orientierungskarten der nCu- und pCu-Proben im Ausgangszustand und nach Zerreißen. Das Rissbild der beiden Proben unterscheidet sich signifikant. Im Folgenden wird zuerst auf das Rissverhalten der nCu-Probe und anschließend auf das der pCu-Probe eingegangen.

Die Rissante der nCu-Probe ist rau, zackig und orthogonal zur Zugrichtung (Abb. 7.4c). Der Rissantritt erscheint an einem Knick am rechten Rand der Probe erfolgt zu sein (Abb. 7.4a). Auf Grund der FIB-Präparation kann geschlossen werden, dass der Riss sich von rechts nach links ausbreitete, da dies der Dickenzunahme der Probe entspricht und sich dort der Knick befand (Abb. 7.1a).

Am linken Rand des Risses zeigte sich eine leichte Verjüngung, die vermutlich durch Abscheren entstand (Abb. 7.5c). Die Einbuchtung an der rechten Seite ist eine Überlagerung einer Verjüngung durch Scherung und von der bereits zu Anfang vorhandenen Probengeometrie (Vergleich von Abb. 7.5a mit Abb. 7.5c). Weiterhin wurde in den Orientierungskarten eine Auflösung der Zwillinge sowie eine leichte Orientierungsänderung um den Riss herum sowie direkt angrenzend am Riss beobachtet (Abb. 7.5b).

¹ Es wurden keine vordefinierten Belastungskurven vorgegeben, sondern der Belastungszyklus wurde an definierten Punkten manuell abgebrochen. Das Zurückfahren nach Abbruch des Belastungszyklus erfolgte für die DICT-Auswertung zu schnell, so dass bei der Nachverfolgung von Markierungspunkten im Bild diese verloren gingen.

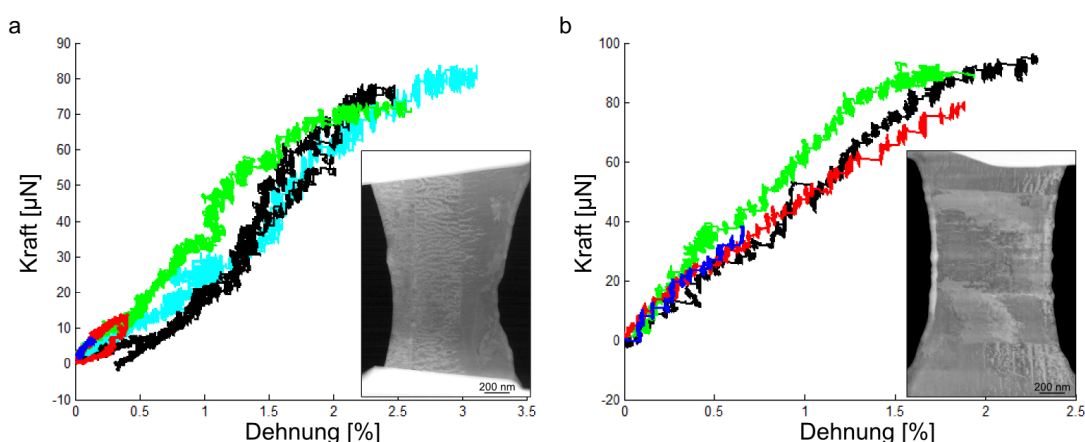


Abb. 7.3.: a, b) Kraft-Dehnungs-Kurven nach DICT an μ p-STEM-Bildern, jeweils für Zugproben mit Zwillingsflächen normal (nCu) (a) und parallel (b) zur Zugrichtung (pCu). Die Proben sind als Einsatz in den Kurven abgebildet.

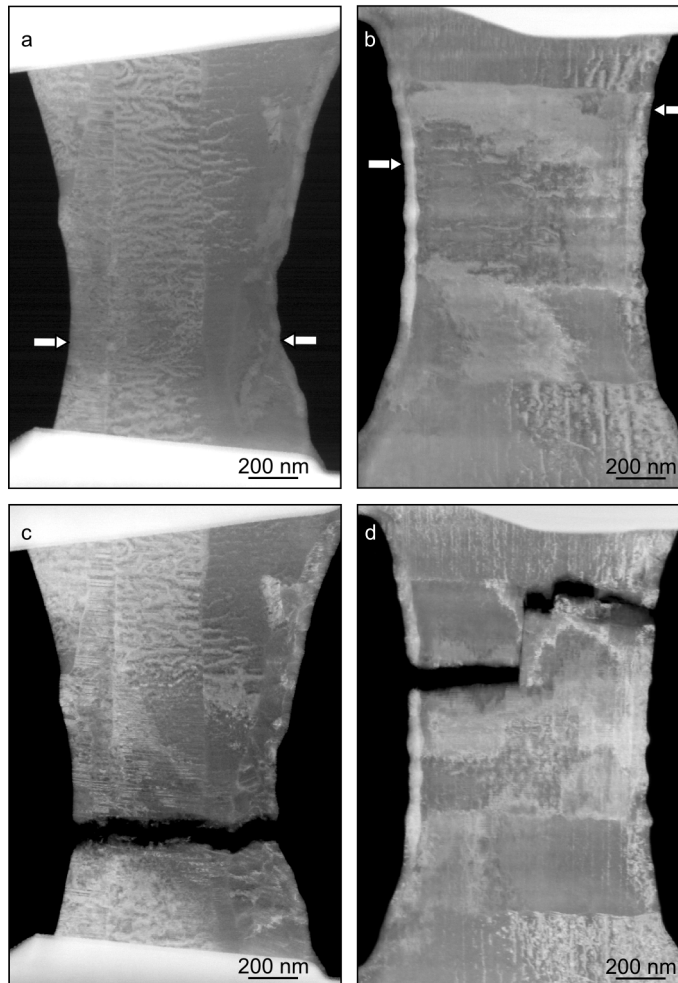


Abb. 7.4.: μ p-STEM-Bilder der Zugproben mit den Zwillings Ebenen normal (nCu) (a, c) und parallel (pCu) (b, d) zur vertikalen Zugrichtung ausgerichtet. Es ist jeweils Ausgangs- (a, b) und Endzustand nach Zerreißen der Filme (c, d) dargestellt. Pfeile im Ausgangszustand markieren die Rissausgänge an den Kanten der Zugproben.

Nach dem Auseinanderfahren der Probe zeigten sich kleinräumig Orientierungsänderungen entlang des Risses, die auf die Entstehung von kleineren Körnern hindeuten (Abb. 7.5c).

Die Rissante der pCu-Probe ist überwiegend glatt, mit wenigen Stufen (Abb. 7.4d). Es wurde kein ausgeprägter Unterschied der Dicke über die Breite der Probe festgestellt (Abb. 7.1b). Da kein ausgeprägter Dickengradient und kein ausgeprägter Knick am Rand beobachtet wurde, kann nicht abschließend festgestellt werden, auf welcher Seite der Probe die Rissinitialisierung stattfand.

Mittig in der Probe verlief ein vertikaler Riss parallel zur Zugrichtung, der sich glatt über ungefähr 400 nm erstreckte. Aus den Orientierungskarten Abb. 7.5f ist ersichtlich, dass dieser vertikale Riss entlang einer Zwillingsgrenze verlief. Vor dem Zerreißen im linken Teil des Risses bis zum vertikalen Rissabschnitt konnten zwei Bereiche in Abb. 7.5e erkannt werden: Im Bereich 1 zeigten die Zwillingskristallite ober- und unterhalb der Pfeilmarkierung entlang einer Grenze eine ähnliche Orientierung, die versetzt zueinander waren, was auf Stufenversetzungen auf Zwillings Ebenen hindeutet. Im Bereich 2, dort wo sich der vertikale Riss ausbreitete, wurden vor Zerreißen keine Versetzungen zwischen den Zwillingskristalliten beobachtet und die Orientierungen ober- und unterhalb, der noch ansatzweise zu erkennenden Grenze hatten sich weitgehend angeglichen (Vergleich Abb. 7.5e und f). Im Ausgangszustand schien die-

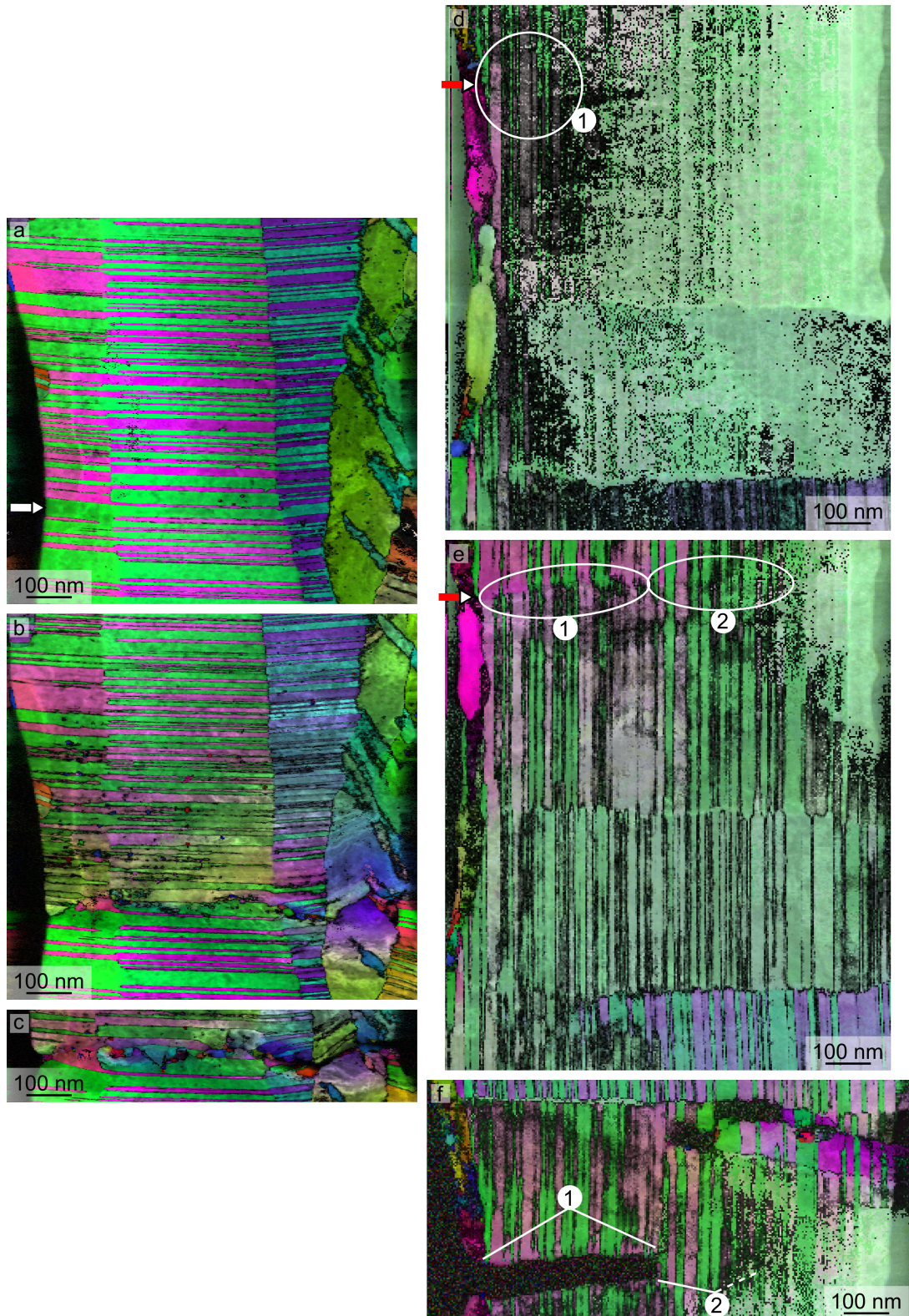


Abb. 7.5.: ACOM-STEM-Orientierungskarten überlagert mit der Zuverlässigkeit und dem Kreuzkorrelationsindex der Zugproben mit den Zwillingsebenen normal (nCu) (a-c) und parallel (pCu) (d-f) zur vertikalen Zugrichtung ausgerichtet. a, d) Ausgangszustand. e) Aufnahme nach dem vorletzten Belastungszyklus. (b, c, f) Endzustand nach Zerreißen der Filme, einmal entlastet (b) und für die Bildaufnahme auseinander gefahren (c, f). Pfeile in (a, d, e) markieren die Rissausgänge an den Kanten der Zugproben.

se Grenze nicht vorhanden gewesen zu sein. Weder die Orientierungskarte Abb. 7.5d (Bereich 1) noch das FIB-STEM Bild 7.1b weisen an dieser Stelle des Risses eine Grenze vor Zug auf. Im μ p-STEM-Bild 7.4b hingegen ist eine leichte Absetzung der Grautöne entlang der Pfeilrichtung andeutungsweise sichtbar. Im rechten Risstheil erscheint der Riss horizontal abwechselnd entlang zweier Korngrenzen und vertikal entlang Zwillingssebenen in Stufen verlaufen zu sein (Abb. 7.5f). Die in der Orientierungskarte horizontale Grenze ist vor dem Zerreißen weder im FIB-STEM-Bild noch im μ p-STEM-Bild zu erkennen². Da auch die Orientierungskarte kaum einen Orientierungsunterschied zeigte sowie die meisten Zwillingsgrenzen über die Rissgrenze hinaus weiterliefen, handelte es sich vermutlich um eine Kleinwinkelkorngrenze, die sich im Verlauf des Zugexperiments ausbildete. Eine Verjüngung durch Scherung an den Rissenden sowie eine Änderung der Kristallstruktur durch Neubildung von Kristallen oder Auflösung von Zwillingen, wurde nicht beobachtet (Abb. 7.5e).

7.3 Diskussion

Abhängig von der Orientierung der CTB und ITB wurde ein unterschiedliches Deformationsverhalten beobachtet. Im Fall der nCu-Probe wurde ein Zwillingsabbau mit einem kleinräumigen Entstehen von neuen Körnern beobachtet.

Der Zwillingsabbau entsteht durch Partialversetzungen, die an den Zwillingssebenen entstehen oder zu diesen wandern und anschließend auf der Zwillingssebene entlang gleiten [297]. Die $\{111\}$ Gleitebene, die bei der nCu-Probe zur Zugrichtung gekippt ist, begünstigt eine Migration der Partialversetzungen an den Zwillingsgrenzen, die zur Scherung und damit zu der beobachteten Verjüngung führt [285]. Dies berichteten bereits Jang *et al.* bei der Deformation von nt Nano-Säulen, die gekippte CTBs ohne ITBs aufwiesen [285]. Im Experiment mit den Zwillingsgrenzen senkrecht zur Zugrichtung konnten Jang *et al.* lediglich über eine Verjüngung berichten, wie sie auch hier in diesen Messungen beobachtet wurde. Die beobachtete Bildung von Körnern im Deformationsbereich beschrieb Funk *et al.* als Aktivität von Versetzungen auf den zur Zugrichtung gekippten Gleitebenen, die zu einer Rotation von Teilabschnitten der Zwillinge führen [297]. Allerdings beobachteten Funk und Lohmiller *et al.* die Bildung neuer Körner an Zugexperimenten senkrecht zur Zugrichtung der nCu-Probe [214, 297]. Trotz der unterschiedlichen Zugrichtungen zwischen der Probe von Funk *et al.* und der nCu-Probe ist der Mechanismus der Gleiche, da die Gleitebenen in beiden Fällen gekippt zur Zugrichtung sind und somit in beiden Ausrichtungen aktiviert werden können. Lediglich die Stärke des Effekts wird durch die Kristallorientierung und dem damit verbundenen Schmid-Faktor bestimmt.

Im Versuch an der pCu-Probe, die der Ausrichtung des Zugexperiments von Funk *et al.* entsprach, wurde keine Ausbildung von neuen Körnern festgestellt. Anstelle der Aktivierung des Kornrotationsprozesses sind möglicherweise drei andere Prozesse aufgetreten. Zum einen diente die Zwillingssebene als Gleitebene, was zu dem vertikalen Riss führte. Zum anderen riss die Probe entlang einer Korngrenze, die im Gegensatz zum verzwillingten Kristall vermutlich schwächer war. Drittens riss die Probe entlang der entstanden Korngrenze bestehend aus Stufenversetzungen der Zwillingssebenen. Die Entstehung der Korngrenze im Zugverlauf ist durch zwei Prozesse zu erklären. Entweder migrieren ITBs durch Partialversetzungen in die Zwillingsmatrix [297] oder Partialversetzungen entstehen an Störungen der Oberfläche und wandern dann über die zur Zwillingssebene gekippten $\{111\}$ Gleitebenen in das Kristallgitter, überqueren Zwillingssebenen und bildet sukzessiv eine Korngrenze aus [18, 287, 290]. Letzteres erscheint plausibler für eine Rissausbreitung von der Oberfläche aus, die gleichmäßig nahezu orthogonal zur Zugrichtung verlief.

Nicht zu vernachlässigen ist der Aspekt der Dicke der Proben. Bei einer Probendicke von ungefähr

² Im rechten Teil der Orientierungskarte des Ausgangszustands war der FIB-Präparationsschaden zu groß, als dass eine Interpretation möglich wäre. Dieser FIB-Schaden erscheint im Verlauf des Zugexperiments ausgeheilt zu sein, da die Orientierungskarten sich in der Qualität verbesserten (Vergleich Abb. 7.5e und f).

50-100 nm bestanden die Proben aus lediglich einer Scheibe von verzwilligten Körnern. Unter Zugbelastung des pCu-Falls muss dementsprechend die ganze Zugspannung von der Korngrenze getragen werden. Ob die Korngrenze bei Cu schwächer als der kristalline Bereich ist, geht aus den Daten nicht klar hervor, da der Riss nur teilweise entlang der Korngrenze verlief. Hingegen tritt im Bulk eine Stabilisierung auf, da Körner miteinander verschachtelt sind und gegeneinander abscheren müssen. Die Verschachtelung führt auch sicherlich dazu, dass andere Gleitebenen als die Zwillingsebene aktiviert werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die aktivierten Deformationsmechanismen in nanoverzwilligten Metallen abhängig von der Orientierung des Kristalls zur Zugrichtung sind. Eine Rotation der Kornsäulen auf der Zwillingsebene, senkrecht zur Zugrichtung führt zu unterschiedlichen Schmidfaktoren in den Gleitsystemen und lässt somit unterschiedliche Deformationswege hervortreten. Diese Richtungsabhängigkeit ist bei Einkristallen Grundlagenwissen, jedoch in nanoverzwilligten Metallen bislang wenig untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse können bei der Herstellung und Dimensionierung von Bauteilen aus nt Metallen einen Beitrag leisten.



8 Abschließende Betrachtungen und Ausblick

Diese Arbeit gliederte sich in zwei Teile. Der eine Teil umfasst Methodenentwicklung hin zur quantitativen, *in-situ* Charakterisierung von nanokristallinen (nc) und nanoverzwilligten (nt) Metallen, der andere Teil berichtet über experimentelle Untersuchungen, die wiederum in zwei Bereiche der Materialsysteme nc und nt Metalle unterteilt wurden.

Bei einem Teil der Methodenentwicklung ging es um die quantitative Auswertung der ACOM-STEM-Kristallorientierungskarten, speziell für *in-situ* Experimente. Kommerzielle Auswertesoftware für Kristallorientierungskarten war bisher auf die Auswertung von einzelnen Orientierungskarten ausgelegt. Um jedoch ACOM-STEM-Orientierungskarten aus Zugserien miteinander vergleichen zu können, war Entwicklungsarbeit bei der Auswertung notwendig. Herausforderungen, die es zu bewältigen galt, waren die eingeschränkte Statistik, die Separation von Kristallrotation gegenüber einer globalen Probenkippung bzw. -verbiegung sowie die Separation von Kornwachstum gegenüber Zwillingsaktivität. Dies führte zur Entwicklung eines auf dem open-source Projekt Mtex [187] basierenden Codes zur Auswertung der ACOM-STEM-Orientierungskarten auf einer globalen und lokalen Basis (siehe Abschnitt 3). Global bezieht sich dabei auf das Ensemble an Körnern der gefilterten Orientierungskarte, während sich lokal auf die Nachverfolgung von ausgewählten Kristalliten innerhalb der Zugserie bezieht. Für die globale Auswertung einzelner Orientierungskarten wurden spezielle Darstellungsmethoden entwickelt. So zeigte sich z.B. eine Mittlung der Kornellipsenradien in allen x-y-Raumwinkeln als besonders effektiv, um zwischen versetzungsbasiertem und korngrenzbasiertem Kornwachstum unterscheiden zu können (siehe Abschnitt 4).

Der Mtex-Code hatte bis dato keine effektiven Datenfilter. Da Filter sich jedoch als unabdingbar bei der quantitativen Auswertung herausstellten, wurden ein Medianfilter und ein Uneindeutigkeitsfilter entwickelt. Besonders der Uneindeutigkeitsfilter zeigte sich effektiv, um Zwillingsrauschen bedingt durch eine 180° Uneindeutigkeit in der Orientierungsbestimmung zu minimieren und damit letztlich die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit der Daten bei *ex-situ* und *in-situ* ACOM-TEM-Experimenten deutlich zu verbessern.

Vor dem Einsatz der neu entwickelten Auswerteroutine als alleinstehende Methode bei *in-situ* TEM-Experimenten, wurde diese mit klassischen Techniken wie BF-TEM und XRD verglichen. Dabei konnten einige signifikante Unterschiede und viele Übereinstimmungen festgestellt werden. Die Unterschiede lagen bei XRD und ACOM-TEM an der Statistik, die z.B. bei der XRD-Textur deutlich symmetrischer ausfiel. Beim Vergleich mit DF-TEM zeigte sich der Unterschied vor allem bei der Erkennung der Zwillingsgrenzen, die mit ACOM-TEM nahezu vollständig detektierbar sind, hingegen bei DF-TEM von der Orientierung der Körner und der Blendengröße abhängt. Weitgehende Übereinstimmung beider Methoden wurden bei der Korngröße beobachtet. Viel wichtiger jedoch war die Übereinstimmung bei generellen Trends, die ACOM-TEM für weitere Experimente qualifizierte.

Ein anderer Teil der Methodenentwicklung lag unter anderem auf der Entwicklung von neuen FIB-Methoden für die Präparation von dünnen, gesputterten Filmen (<100 nm), um diese zum PTP-Chip für *in-situ* Zugexperimente zu transferieren und zu fixieren. Für die Untersuchungen von nt Ag-Drähten wurden Biegemethoden entwickelt, um das E-Modul neben Zugexperimenten mit weiteren Methoden zu messen, sowie den Einfluss der Zwillings Ebenen auf die mechanischen Eigenschaften näher zu untersuchen.

Anhand von *ex-situ* Experimenten an nc Pd auf Polyimid konnte der Erwartungshorizont für die *in-situ* Experimente am PdAu-System abgesteckt werden. Je nach Zwillingsdichte im Ausgangszustand zeigten die Proben Abnahme oder Zunahme der Zwillingsdichte. War die Dichte der Wachstumszwill-

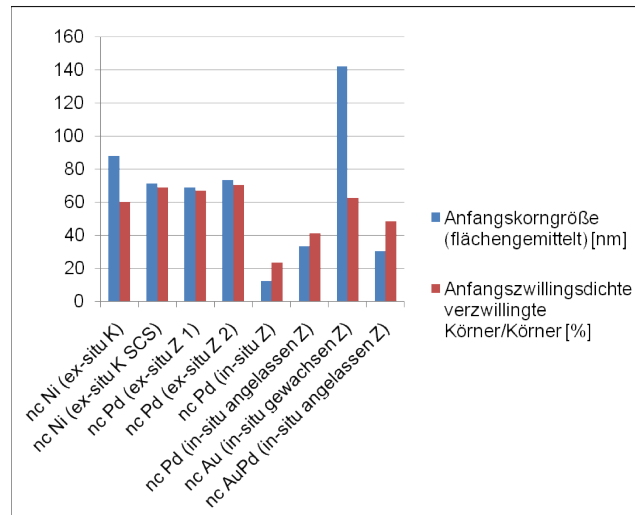


Abb. 8.1.: Flächengewichtete Korngröße und verzwilligte Körner/Körner der untersuchten nc Metalle im Ausgangszustand.

linge hoch, wurde eine Abnahme mit der Dehnung beobachtet. War hingegen eine geringe Dichte von Wachstumswillingen vorhanden, stieg die Dichte mit der Dehnung an. Kornwachstum wurde bereits ab 1% Dehnung beobachtet.

Der Vorteil von *in-situ* gegenüber *ex-situ* Experimenten liegt in dem Zugewinn an Informationen und der Beobachtung von kausalen Zusammenhängen. Bei den *ex-situ* Experimenten wurden einige wenige Deformationsmechanismen in nc Materialien verfolgt. Auf Grund der besseren Statistik von XRD gegenüber ACOM-TEM war es mit *in-situ* XRD möglich, die über das Bulkmaterial gemittelten, einzelnen Beiträge der Deformationsmechanismen abzuschätzen, mit der Dehnung zu korrelieren und davon Deformationskarten zu erstellen. *In-situ* in der Kombination mit ACOM-TEM hingegen eröffnete die Möglichkeit, lokal die Geschehnisse mitzuverfolgen und auf Kornwachstum, Kornrotation, Zwillingsbildung, Texturentwicklung und reversible Prozesse hin zu untersuchen. Im Folgenden wird auf allgemeine Beobachtungen der hier vorgestellten mechanischen Tests an nc und nt Metallen eingegangen, unabhängig von der Methode.

Abb. 8.1 stellt die Korngröße der Zwillingsdichte von nc Metallen im Ausgangszustand vor den mechanischen Tests gegenüber. Davon abgeleitet scheint die Zwillingsdichte mit der Korngröße zu korrelieren. Je kleiner die Korngröße, desto geringer die Zwillingsdichte. Dies ist bereits bei nc Cu-Filmen berichtet worden [298].

Eine Texturentwicklung setzte erst bei größeren Dehnungen ($\sim > 6\%$) ein. Dementsprechend wurde bei den *in-situ* Experimenten, bei denen die Filme bereits im Bereich von 6% Dehnung rissen, keine oder nur eine minimale Texturentwicklung festgestellt, wohingegen sich bei den Ni-Druckexperimenten mit bis zu 20% Kompression eine deutliche Textur ausbildete. Das deutet darauf hin, dass diese gerichtet versetzungsbasierte Plastizität lediglich bei hohen Dehnungen zum Tragen kommt.

Die Aktivität von Versetzungen in Form von Zwillingsaktivität war hingegen auch bei geringen Dehnungen offensichtlich. Zwillingsentstehung- und auflösung wurde parallel an unterschiedlichen Stellen des Materials beobachtet.

Mit der Nachverfolgung einzelner Kristallite in Orientierungskarten von *in-situ* Zugexperimenten konnten neben der Zwillingsaktivität CSL-Umklappprozesse nachgewiesen werden. Da beides, die CSL-Umklappprozesse sowie die Texturentwicklung von Versetzungen getragen ist und beides bei unterschiedlichen Dehnungen beobachtet wird, müssen die Beiträge der Mechanismen anders gewichtet sein. Der Vergleich von Ni-Druck mit Ni-SCS macht dies deutlich. Die Scherkomponente unterstützt die gerichtete Versetzungsplastizität, die zur verstärkten Ausbildung einer Textur führte. Zusätzlich können im nc

Gefüge lokal bereits ausreichend große, sich in der Richtung variierende Dehnungen, erreicht werden, die zu ungerichteter Versetzungsplastizität wie dem RAP-Prozess und damit zu CSL-Umklappprozessen führen. Bei den *in-situ* TEM-Experimenten könnte die mit der Dehnung oftmals einhergehende Verbiegung der dünnen Filme mit zu lokal variierenden Dehnungen beitragen. Es ist zu erwarten, dass mit kleiner werdender Korngröße der ungerichtete Prozess zunimmt. An nc Pd mit einer Korngröße von $d_{A(\text{Korn})} = 12 \text{ nm}$ wurden viele CSL-Umklappprozesse beobachtet. Eine zuverlässige, quantitative Kornanalyse war bei diesen Korngrößen allerdings nur eingeschränkt möglich.

Neben der versetzungsbasierten Plastizität ist korngrenzgetriebenes Kornwachstum (flächengemittelt) in allen Experimenten beobachtet worden. Lokal zerfallen auch einzelne Körner als Antwort auf die angelegte Spannung. Eine Abschätzung der einzelnen Beiträge ließ sich von den hier vorliegenden Daten nicht ableiten. Scherbänder wurden in keiner der untersuchten Proben beobachtet.

Ein Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Deformationsmechanismen konnte nicht festgestellt werden. Dies ist allerdings eher der Methodik zuzuschreiben als dem Material selbst, da mit der Variation der Legierungszusammensetzung nur Unterschiede in der Gewichtung von ineinandergreifenden Deformationsmechanismen erwartet wird. Diese Gewichtung quantitativ zu erfassen, stellt hohe Anforderungen an die Methode. Bei der *in-situ* ACOM-TEM-Analyse spielen mehrere Faktoren eine Rolle, die eine Aussage zum Legierungseinfluss erschweren: Eine Verbiegung des Films, die zu lokal starken Variationen der Dehnung führt, die Ausrichtung der Orientierungskarten gegeneinander und die eingeschränkte Statistik. Die Stärke der *in-situ* ACOM-TEM-Methode liegt in der Nachverfolgung von lokalen Prozessen im nc Gefüge, weniger in der Statistik. Auch mit XRD ist der Einfluss der Legierungszusammensetzung nur eingeschränkt analysierbar, da meist die Randbedingungen der Probe selbst den Vergleich erschweren. Randbedingungen sind Korngröße, Zwillings- und Versetzungsdichte sowie Textur und Anisotropie. Die ACOM-TEM-Analyse deckte allerdings lokale erhebliche Unterschiede auf, unabhängig von der Legierungszusammensetzung. Die inhomogene Antwort des Materials auf die angelegte Spannung wurde bei allen nc Systemen *in-situ* beobachtet.

Anhand von nt Metallsystemen konnte die richtungsabhängige Plastizität beobachtet werden. Je nach Verhältnis zwischen Stapelfehlerenergien des Materials und der Belastungsrichtung relativ zur Kristallorientierung (Schmid-Faktor) können Versetzungen an den Zwillingsgrenzen entlang gleiten oder diese passieren. Die Richtungsabhängigkeit macht deutlich, dass bei der Entwicklung von festeren Metallen in Verbindung mit hoher Duktilität die Kombination aus nt mit nc Struktur dem global geordneten Gefüge aus Zwillingsebenen vorzuziehen ist.

8.1 Ausblick auf weitere Materialuntersuchungen

Ausgehend von der entwickelten *in-situ* ACOM-TEM-Zugmethode und den vorgestellten Ergebnissen sind Fragen aufgetaucht, die mehr Aufmerksamkeit bedürfen, als es ihm Rahmen dieser Arbeit möglich war. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick auf weiterführende Fragestellungen.

Eine Wiederholung der *in-situ* ACOM-TEM-Zugexperimente an nc PdAu-Legierungen bei mehr und unterschiedlichen Legierungen mit der Verwendung von PED und größeren Orientierungskarten könnte die globale Aussagekraft der Messung verbessern. Damit sollte auch der Fehler der Messung abzuschätzen sein. Weiterhin könnte sich ein Legierungseinfluss, der lokal von der inhomogenen Antwort des Materials auf die angelegte Spannung überschattet wird, auf die Deformationsmechanismen global als Trend hervortun.

In-situ wurden mit ACOM-TEM bisher nur kompakte Magnetron-gesputterte Filme untersucht. An wenig kompaktierten IGC hergestellten nc Strukturen könnte der lokale Einfluss von Poren auf die Deformation von Körnern untersucht werden. Je nach Porengröße wird eine Erhöhung oder Erniedrigung der Festigkeit des Materials erwartet, das sich in einer veränderten Mikrostruktur möglicherweise äußert und somit mit ACOM-TEM abzubilden ist. Bei kleinen Poren wird erwartet, dass sie wie Legierungen

Korngrenzen festheften können und damit zur Erhöhung der Festigkeit des Systems beitragen. Eine Wiederholung der Zugexperimente mit und ohne Substrat kann auch zu einem tieferen Verständnis des Bauschinger-Effekts führen und ermöglicht die Unterscheidung von diesem und substratspezifischen Effekten. Mit Zugversuchen bei verschiedenen Geschwindigkeiten könnte die Abhängigkeit der Deformationsmechanismen von der Dehnrates untersucht werden. An Ni mit einer breiten Korngrößenverteilung konnte ein Übergang von einer versetzungsbasierten Deformation zu einer mehr korngrenzbasierter Deformation bei langsameren Dehnraten beobachtet werden [299].

Der Hall-Petch- und der inversen HP-Beziehung folgend, wird ein Einfluss der Korngröße auf die Deformationsmechanismen erwartet. Lokal konnte in den *in-situ* Experimenten z.B. am Rissverhalten eine Größenabhängigkeit nachvollzogen werden. An größeren Körnern zeigte sich oftmals intragranulares Rissverhalten, während bei kleineren Körnern der Riss vermehrt entlang von Korngrenzen verlief. Am nt System wurde die inverse HP-Beziehung auch beobachtet [300]. Möglicherweise können mit der ACOM-TEM Methode neue Erkenntnisse zur Interaktion von Zwillingsgrenzen gewonnen werden.

In dieser Arbeit nur zum Einstellen der Korngröße verwendet, ist die Untersuchung des Verhaltens von nc Strukturen bei Wärmezufuhr ein eigenständiges Thema. ACOM-TEM könnte Informationen zu den Fragen liefern, wie die Körner zueinander ausgerichtet sein müssen, damit sie miteinander verschmelzen oder welche Orientierung relativ zur Oberfläche die stabilste ist. Bei größeren Kornstrukturen bilden sich vermutlich charakteristische Korngrenzen aus. Erste Versuche zeigten, dass die Zwillingsbildung einer der Wachstumsmechanismen ist. Vermutlich können durch Zwillingsbildung Nachbarn mit hohen Misorientierungswinkeln zueinander somit in einem energetisch günstigeren Zustand übergehen.

8.2 Methodischer Ausblick

Im Allgemeinen war festzustellen, dass mit der PED die Zuverlässigkeit der Orientierungsbestimmung von ACOM-STEM-Daten verbessert wurde, da dynamische Beugungseffekte reduziert werden [210]. Für *in-situ* ACOM-STEM-Zugexperimente wäre dies entsprechend wünschenswert, um die Vergleichbarkeit der Datensätze zu erhöhen. Allerdings war dies mit den bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit vorhandenen Geräten nicht umsetzbar. Auf Grund des präzedierenden Elektronenstrahls muss der Fokus der Probe mit dem Präzessionspunkt übereinstimmen. Das bedeutet, dass entweder der Präzessionspunkt auf die Probe justiert werden muss oder anders herum. Veränderungen der Probenhöhe während einer Zugserie erfordert eine Nachjustage zwischen den Aufnahmen der Orientierungskarten. Die Nachjustage der Probenhöhe ist mit dem hier verwendeten PTP-Chip-Design nicht möglich, da die Bewegung des Probenhalters unweigerlich zu einer Veränderung der Kraft auf die Probe führen würde. Hingegen ist ein Nachführen des Präzessionspunktes prinzipiell umsetzbar. Eine manuellen Nachführung war zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht praktikabel. Neuerungen in der Software erleichtern die Handhabung und eine automatische Nachführung ist in der Entwicklung von Nanomegas und Appvive.

Die Messung der Dehnung mit DICT zur Darstellung der Spannungs-Dehnungskurven erwies sich als machbar aber umständlich. Eine direkte Messung der Dehnung wäre wünschenswert. Dazu wäre anstelle des Picoindenter-PTP-Messsystems eine komplett Chip-basierte Zugapparatur denkbar. Damit wäre gewährleistet, dass die gemessene Auslenkung auch die an der Probe tatsächlich angelegte Auslenkung ist. Dies würde auslenkungskontrollierte Zugversuche ermöglichen und sollte die Langzeitstabilität für *in-situ* Zugversuche in Kombination mit ACOM-TEM deutlich erhöhen.

A Anhang

A.1 Ergänzungen zum Abschnitt 6: *In-situ* Zugexperimente am PdAu-System

Die folgenden Ergänzungen zu den *in-situ* Zugexperimenten am PdAu-System in Abschnitt 6 umfassen die globale Entwicklung von Kristallgröße, Zwillings- und Orientierungsdichte sowie Parameter der Datenaufnahme. Abschließend von diesem Abschnitt wird die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Kohlefilms, der als Substrat für die Metallfilme diente, vorgestellt und es werden praktische Limitierungen von mechanischen *in-situ* TEM-Experimenten diskutiert.

A.1.1 Globale Auswertung von Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte

Im Folgenden wird die globale Auswertung aus den *in-situ* Zugexperimenten an nc Pd, angelassenem nc Pd und angelassenem nc AuPd beschrieben (siehe Abschnitt 6.2-6.4).

nc Pd

Die globale Entwicklung der Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte von nc Pd sind in Abb. A.1 dargestellt. Die Orientierungskarte nach Zerreißen bei 7,3% Dehnung folgte dem Trend der übrigen Zustände bei der Korngröße und der Zwillingsdichte. Hingegen zeigte die Orientierungsdichte eine deutliche Änderung nach Zerreißen des Films. Im Texturplot äußerte sich das durch eine Deformation der anfänglich ansatzweise beobachteten 6-zähligen-Symmetrie der $\{110\}$ und $\{111\}$ Kristallorientierung (Abbildung A.1d). Die zahlengemittelte und flächengemittelte Korngröße nahm relativ gesehen zu. Der Wachstumstrend ist der Abbildung A.1a, b zu erkennen, auch wenn die absoluten Zahlen eingeschränkt zuverlässig waren und die Zunahme nur minimal über den Messwertschwankungen lagen. Die Zwillingsdichte unterlag starken Schwankungen (Abbildung A.1c). Innerhalb dieser Schwankungen blieb die Zwillingsdichte konstant. Die Zwillingsdichte war mit $\sim 24\%$ verzwilligter Körner pro Gesamtanzahl der Körner etwa 2,5 fach kleiner als bei dem vorhergehenden nc Au, vermutlich auf Grund der deutlich kleineren Korngröße.

Angelassenes nc Pd

Die globale Entwicklung der Korngröße, Zwillings- und Orientierungsdichte von angelassenem nc Pd ist in Abb. A.2 dargestellt. Nach dem Anlegen der Zugspannung fiel die zahlengemittelte Korngröße, wie auch die Zwillingsdichte ab, stieg dann über den Anfangswert und endete nach dem Zerreißen des Film ungefähr beim Ausgangswert. Die flächengemittelte Korngröße hingegen zeigte insgesamt ein Wachstum von $\sim 10\%$, wobei dieses Wachstum sofort nach dem Anlegen der Zugspannung in der darauffolgenden Orientierungskarte erreicht wurde. Da die zahlengemittelte Korngröße, wie auch die Zwillingsdichte von einer Messung zur nächsten große Messwertsprünge aufwies, kann nicht abschließend geklärt werden, ob es sich dabei um globale Änderungen an der Probe handelt oder um Schwankungen in der Messung. Die Orientierungsdichten, ausgewertet entlang der Zugrichtung, zeigten kaum Veränderung mit der Dehnung (Abb. A.2d). Aus den Texturplots wurde eine minimale Ausbildung einer 6-zählige-Symmetrie-Textur für die Kristallorientierung $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ bis 5,4% Dehnung erkannt, die nach Zerreißen des Films wieder in den Ausgangszustand zurückfiel (Abb. A.2d). Aufgrund der erwarteten 6-

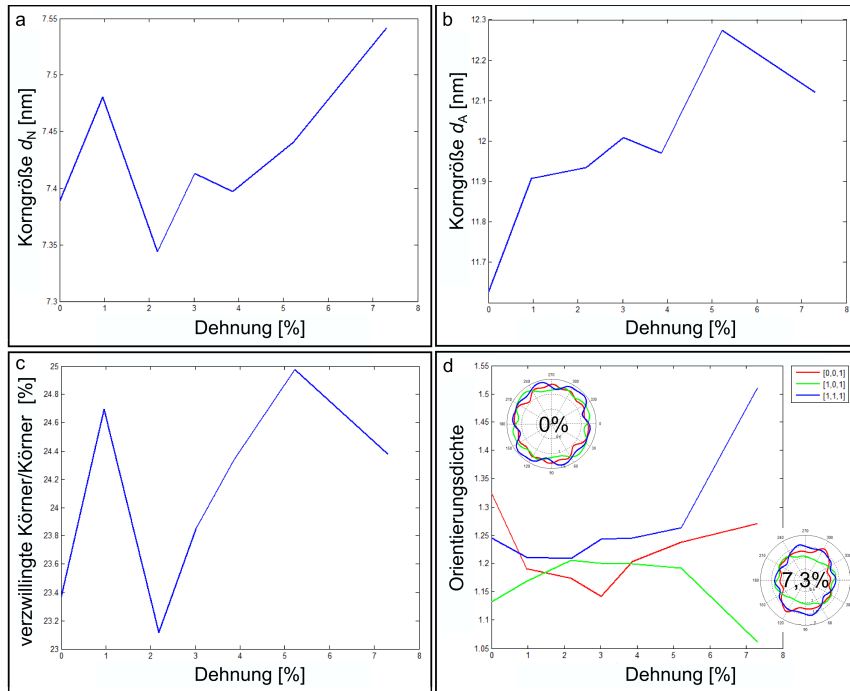


Abb. A.1.: a) Zahlengemittelte Korngröße gegenüber der Dehnung. b) Flächengemittelte Korngröße gegenüber der Dehnung. c) Verzwillingte Körner/Körner gegenüber der Dehnung. d) Orientierungsdichte gegenüber der Dehnung für {100} (rot), {110} (grün) und {111} (blau) in Zugrichtung. Texturplots sind für den Anfangszustand und nach Zerreißen gezeigt.

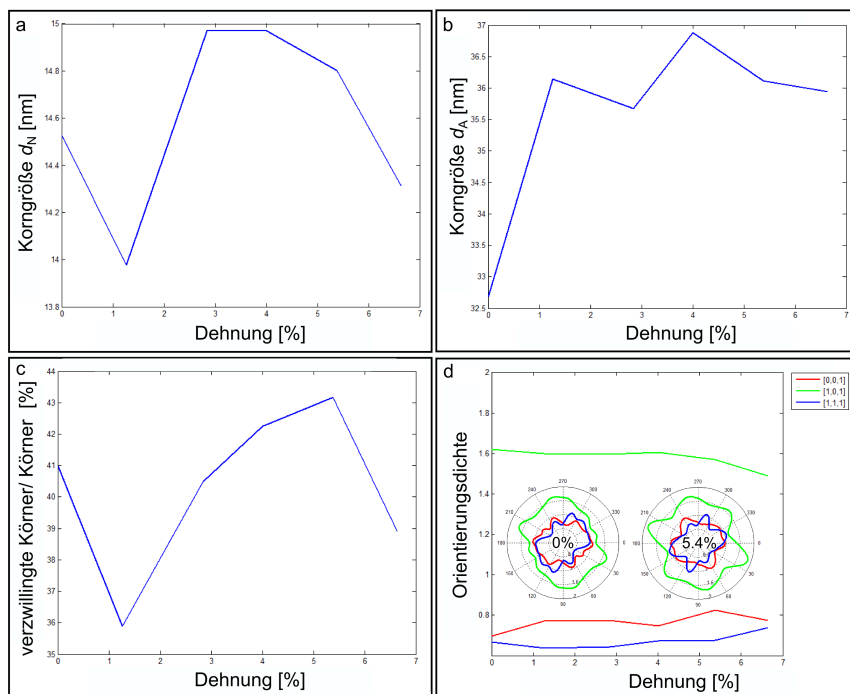


Abb. A.2.: a) Zahlengemittelte Korngröße gegenüber der Dehnung. b) flächengemittelte Korngröße gegenüber der Dehnung. c) Verzwillingte Körner/Körner gegenüber der Dehnung. d) Orientierungsdichte gegenüber der Dehnung für die Kristallorientierungen [001] (rot), [110] (grün) und [111] (blau) in Zugrichtung. Texturplots zu 0% und 5,4% Dehnung sind als Einsätze dargestellt.

zählige-Symmetrie für die in Wachstumsrichtung mit vorwiegend $\{111\}$ Kristallorientierung gewachsenen Filme, ist dies ein Indiz für einen gebogenen Film im Ausgangszustand. Da die in $\sim 70^\circ$ und $\sim 110^\circ$ Peaks kaum eine Änderung zeigten, dafür der Peak in $\sim 170^\circ$ im Zugverlauf deutlich stärker hervortrat, wurde der Film vorwiegend in x-Richtung verbogen oder glatt gezogen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Kristallitrotationkarten (Abb. 6.41).

Angelassenes nc $\text{Au}_{72\text{-at\%}}\text{Pd}_{28\text{-at\%}}$

Wie auch die angelassene nc Pd-Probe zeigte die angelassene nc $\text{Au}_{72\text{-at\%}}\text{Pd}_{28\text{-at\%}}$ Probe keinen eindeutigen globalen Trend (Abb. A.3a-c). Tendenziell nahm die zahlengemittelte und die flächengemittelte Korngröße sowie die Zwillingsdichte zu. Allerdings war bei einer Anfangskorngröße von $d_N(\text{Korn}) = 15 \text{ nm}$ die Messgenauigkeit beschränkt, wie bereits bei den beiden betrachteten nc Pd-Proben, und die Schwankungen lagen in der Größenordnung der Zunahmen.

Die $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ Kristallorientierungsdichten blieben im gesamten Zugverlauf weitgehend stabil (Abb. A.3d). Es ist keine Texturentwicklung festzustellen.

Eventuell könnte das Anlassen der Probe für den Kurvenverlauf der angelassenen nc Pd sowie nc $\text{Au}_{72\text{-at\%}}\text{Pd}_{28\text{-at\%}}$ Probe mit verantwortlich sein, da durch das Anlassen die Versetzungen weitgehend relaxiert sein sollten. Unter dieser Annahme müsste auch die nc Au Probe ein ähnliches Verhalten zeigen, da sie zwar nicht angelassen, aber durch das lange Lagern relaxiert wurde, wie das offensichtliche Kornwachstum zeigte. Weitere Experimente können eventuell den Sachverhalt erklären. Die Schwankungen der nc Pd Probe hingegen sind der Korngröße am Limit der Auflösungslimit der Methode zuzuweisen.

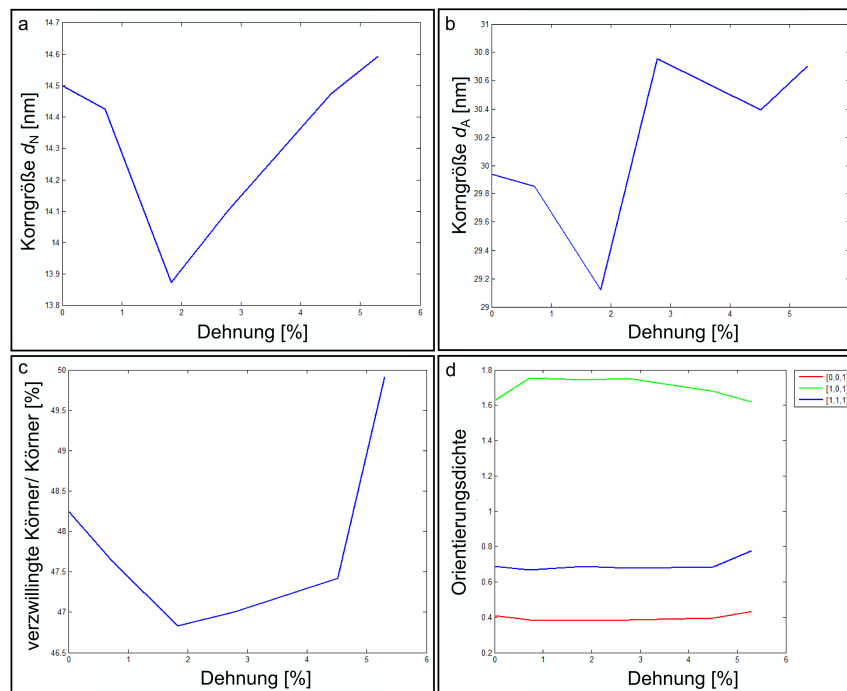


Abb. A.3.: a) Kristallitgröße-Dehnungskurve. b) Korngröße-Dehnungskurve. c) Verzwillingte Körner/Körner aufgetragen gegen die Dehnung. d) Orientierungsdichte aufgetragen gegen die Dehnung für [001] (rot), [110] (grün) und [111] (blau) in Zugrichtung.

A.1.2 *In-situ* TEM-Zugexperiment am Kohlefilm

In den Abschnitten 6.1-6.4 vorgestellten *in-situ* Zugexperimenten am AuPd-System wurde ein Kohlefilm als Substrat verwendet. Damit wird die Spannungs-Dehnungskurve der AuPd-Proben mit der des Kohlefilms überlagert. Um die dem Kohlefilm zuzuordnenen Spannungsanteil von der Gesamtspannung der AuPd-C-Proben abziehen zu können (Gleichung 5.1), wurde ein Zugexperiment am reinen Kohlefilm durchgeführt.

Die Präparation mit der FIB entspricht der Vorgehensweise wie sie in Abb. 6.31 beschrieben ist. Die Durchführung des kraftkontrollierten Zugexperiments erfolge analog zu der des Abschnitts 6.2. Die Zusammensetzung des Films wurde nach der Präparation mit EELS zu C(87,6a-%), O(8,7a-%) und Cu(3,69a-%) bestimmt. Das Cu entstammt dem Cu-Rahmen, der bei der FIB-Präparation zur Stabilisierung auf dem „holycarbon“ TEM-Probennetz montiert und nach dem Transfer zum PTP-Chip aufgeschnitten wurde (Abb. 6.31, A.4a). Die Dicke, aus Dickenkarten mit EF-TEM unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung bestimmt, entsprach 34 nm im mittleren Bereich der Zugprobe und 15 nm an den äußeren Flügeln (Abb. A.4). Zur Darstellung der Spannungs-Dehnungskurve wurde die Querschnittsfläche im schmalsten Bereich aus der Dickenkarte bestimmt.

Das Spannungs-Dehnungsdiagramm ist in Abb. A.4c dargestellt. Bei ungefähr 11% Dehnung wurde das Experiment abgebrochen. Bis zu dieser Dehnung nimmt die Spannung kontinuierlich zu wie es für einen Polymerfilm zu erwarten ist.

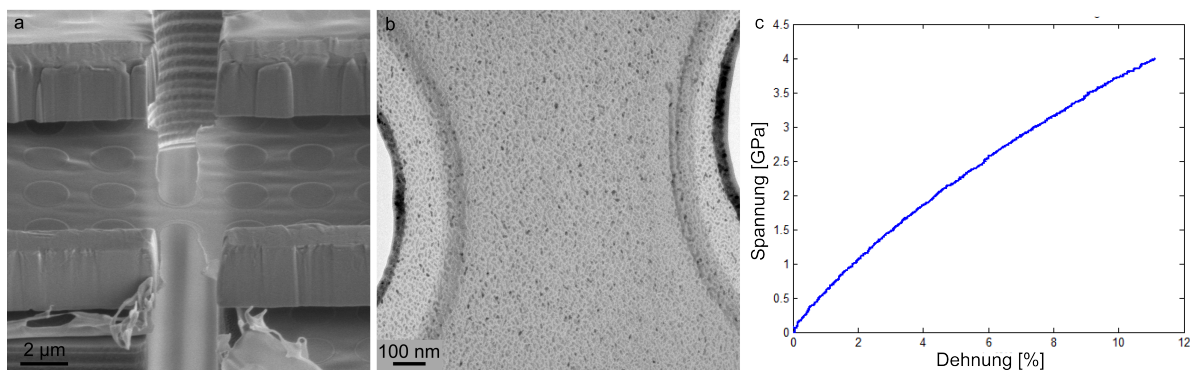


Abb. A.4.: a) FIB Präparation eines Kohlefilms („holycarbon“ TEM-Probennetz von Quantifoil) für ein *in-situ* Zugexperiment. b) BF-TEM Aufnahme der C-Zugprobe. c) Spannungs-Dehnungsdiagramm des Kohlefilms.

A.1.3 Praktische Limitierungen von mechanischen *in-situ* TEM-Experimenten

TEM-Halterhersteller bieten Lösungen für *in-situ* Zug-Verformung und Eindruckexperimente. Je nach Probengeometrie ist die ein oder andere Lösung bevorzugt bzw. ausgeschlossen. Für z.B. Partikel von wenigen Nanometern Durchmesser, ist die Zugverformung praktisch nicht umsetzbar, weil nicht genügend Oberfläche vorhanden ist, an die ein Haken angebracht werden könnte. Auf der anderen Seite können bei Eindruckexperimenten an dünnen Filmen die Proben verbiegen, anstelle zu komprimieren. Solch eine Durchbiegung ist in Abb. A.5 exemplarisch an einem ~ 200 nm dicken Al-Film nach der Zug-Verformung mit dem Picoindenter in Kombination mit dem PTP zu sehen [301]. Auf Grund der Federgeometrie des PTP-Chips fährt der PTP nach Entfernen der Picoindenter-Spitze in seine Ausgangslage. Wurde allerdings der Film plastisch verformt und somit länger im Vergleich zum Ausgangszustand, verbiegt die Rückstellkraft des PTP-Chips den Film.

Dieser Test zeigt zum einen, dass nach der plastischen Zug-Verformung einer Probe über den PTP und nach Zurückfahren der Picoindenter-Spitze eine Druck-Verformung auf den Film eingebracht wird, die ein Verbiegen des Films hervorrufen kann. Zum anderen wird ersichtlich, dass die Rückzugskurve der Kraft-Auslenkung auf Grund der einsetzenden Druck-Verformung kritisch hinterfragt werden muss.

Der Picoindenter hat einen weiteren Nachteil. Die Auslenkung wird im Kondensatorelement, das an der äußersten Spitze sitzt, gemessen. Damit wird nicht registriert, wenn sich in der vorangeschalteten mechanischen und piezogetriebenen Annäherung etwas ändert. Das bedeutet, dass zwar die gemessene Kraft die Kraft ist, die tatsächlich am PTP anliegt, jedoch die gemessene Auslenkung nicht zwingend die am PTP zu beobachtete ist. Das Messen der Auslenkung an den Bildern, die während der Verformung aufgenommen wurden, mit DICT wie im Abschnitt A.3.2 beschrieben, bietet sich an.

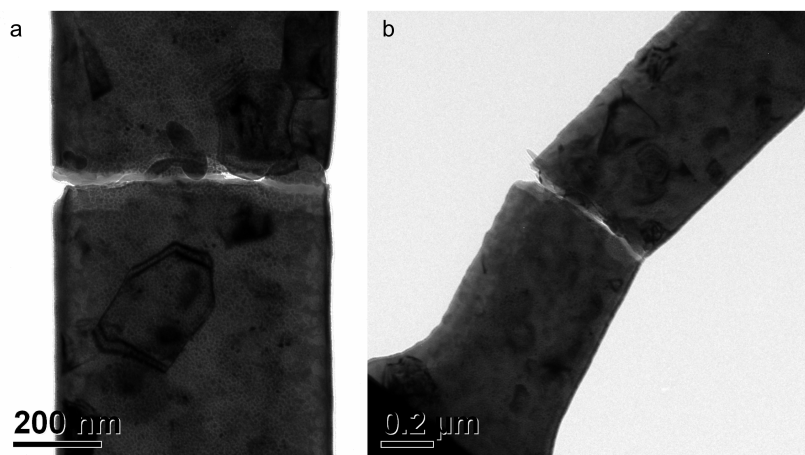


Abb. A.5.: a) Zugprobe nach Zerreißen und Zurückfahren des Picoindenters. b) wie a, TEM Halter gekippt.

A.1.4 Parameter zur Datenaufnahme und Auswertung

Ein Philips Tecnai F20 ST betrieben bei 200 kV in μ p-STEM-Modus und ausgestattet mit dem NanoMegas ASTAR Systems wurde zur ACOM-STEM-Datenaufnahme verwendet. Mit den Einstellungen spot size 8, gun lens 6, Extraktionsspannung von 4,5 kV und einer 50 μ m C2 Blende konnte ein Strahl mit einem Durchmesser von ungefähr 1 nm und einem Konvergenzseiwinkel von 1,4 mrad erzeugt werden. Eine Kameralänge von 100 nm wurde verwendet, um die Beugungsmuster aufzunehmen.

Weitere Parameter sind der Tabelle A.1 zu entnehmen.

Tab. A.1.: Paramter zur ACOM-STEM Datenaufnahme und -auswertung der *in-situ* AuPd-Experimente.

		nc Au relaxiert	nc Pd	nc Pd angelassen	nc AuPd angelassen
μp-STEM- Einstellungen	spot size	8	6	7	7
	gun lens	6	6	6	6
	Extraktionsspannung	4,5 kV	4,5 kV	4,5 kV	4,5 kV
	C2 Blende	50 μm	20 μm	50 μm	50 μm
	Kameralänge	100 mm	150 mm	100 mm	101 mm
ACOM-STEM- Datenaufnahme	Gamma	on	on	on	on
	gain	0	400	0	0
	Bildrate	100 fps	100 fps	100 fps	100 fps
	Pixelgröße	3 nm	1 nm	1 nm	1 nm
	Bildgröße [Pixel ²]	460x460	500x500	522x522	520x520
Zugeinstellungen	Auslenkungs-/Krafrate	1,5 nm/s	0,1 μN/s	0,1 μN/s	0,1 μN/s
	Datenrate	10 pt/s	10 pt/s	5 pt/s	5 pt/s
	Bildrate	3 fps	3 fps	3 fps	3 fps
ASTAR-Parameter zur Simulation von Beugungsmuster	<i>max. angle</i>	3,5	3,5	4,1	4
	<i>excitation error</i>	0,6	0,6	0,6	0,3
	<i>steps count</i>	50	50	50	50
ASTAR-Parameter für den Abgleich zwischen experimentellen und simulierten Beugungsmuster	<i>softening loop</i>	1	3	3	2
	<i>enhance loops</i>	3	9	3	4
	<i>spot radius</i>	4	5	5	6
	<i>gamma</i>	0,33	0,33	0,33	0,33
	<i>noise threshold</i>	10	10	10	10
	normalisiert	ja	ja ~ 50%	ja ~ 50%	ja ~ 50%
	Uneindeutigkeitsfilter	< 5°	< 5°	< 5°	< 5°
md-Filter	1. Nachbar	ja	ja	ja	ja
	Euler-Winkel-Filtern	ja	ja	ja	ja
	Gewichtung mit Kreuzkorrelationsindex und Zuverlässigkeit	ja	ja	ja	ja
Bildausrichtung mit IMOD v4.6.0	volle Vergrößerung	ja	ja	ja	ja
	volle Verzerrung	ja	ja	ja	ja
Missorientierungswinkel zur Kristalliterkennung		3°	3°	3°	3°
Entfernung von unzuverlässigen Körnern	Pixelanteil	50%	50%	50%	50%
	Kreuzkorrelationsindex	20	20	25	25
	Zuverlässigkeit	0,15	0,15	0,2	0,2
	Kristallit- und Kornfläche	20 Pixel	10 Pixel	20 Pixel	20 Pixel
	$(\sqrt{Pixel/\pi} \cdot r \cdot 2)$	15,1 nm	3,6 nm	5 nm	5 nm
Kriterium zur Detektion von CSL-Grenzen		Ishida-McLean-Kriterium [207]			
Uneindeutigkeitsfilter innerhalb der Zugserie		< 7°	< 7°	< 7°	< 7°

A.2 Nanoverzwillingte Silberdrähte

Ein etwas anderes verzwillingtes System stellen verzwillingte Nano-Drähte dar. Sie boten die Möglichkeit, den Einfluss der Zwillingsebenen auf die Mechanik zu untersuchen. Da Nano-Drähte bisher in dieser Arbeit keine Erwähnung fanden, wird im Folgenden das Thema eingeleitet, bevor die Experimente mit den Ergebnissen vorgestellt werden.

A.2.1 Einleitung

Die Produktion von Nano-Drähten und die Untersuchung ihrer Eigenschaften ist Gegenstand aktueller Forschung [302–308], da Nano-Drähte außergewöhnliche mechanische Eigenschaften wie große Flexibilität [309] und Festigkeit aufweisen [310]. Auch zeigen Nano-Drähte hervorragende elektrische Eigenschaften, die z.B. für Nanoantennen von Interesse sind [311]. Anwendungen könnten sie z.B. bei mikroelektronisch-mechanischen Systemen (MEMS) finden [312–315]. Neben den Kohlestoffnanoröhren (CNT), als eine Klasse von Nano-Drähten und Halbleiter-Nano-Drähten, als weitere Klasse, gibt es eine ganze Reihe metallischer Nano-Drähte, deren Eigenschaften erforscht werden. Mit unterschiedlichen Methoden und Ausgangsmaterialien ist es gelungen, verschiedene Strukturen der Nano-Drähte herzustellen: Zink beispielsweise zeigte eine hexagonal gewachsene Struktur auf Grund der hexagonal dichtesten Kugelpackung des Kristallgitters [303]. Kupfer als Vertreter vom kfz Kristallgitter konnte in Form von geraden, einkristallinen [316], polykristallinen [317], periodisch strukturierten [318] und verzwilligten Nano-Drähten [305] wachsen gelassen werden. Kettenähnliche Periodizität [302] und pentagonal verzwilligte Strukturen [319] wurden für Ag-Nano-Drähte berichtet. Cu- und Au-Nano-Drähte mit Zwillingsebenen rechtwinklig zur Wachstumsrichtung konnten auch hergestellt werden [305, 320]. Weiterhin wurden neben der senkrecht zur Wachstumsrichtung und pentagonalen Verzwilligung auch Zwillingsebenen entlang der Drahtachse bei ZnO-Nano-Drähten [321] und Ag-Nano-Drähten [322] beobachtet. Letztere Herstellung erfolgte lediglich aus einer Form, nicht als freistehende Drähte. Über die Kontrolle der Mikrostruktur von Nano-Drähten, um deren Eigenschaften gezielt zu verändern, ist bisher wenig bekannt. Wie bei Bulk-nc-Material zeigten Simulationen an verzwilligten Cu-Nano-Drähten, dass der verstärkende Effekt durch Hinzufügen von Zwillingsgrenzen auf Nano-Drähte übertragen werden kann [82, 290]. Jedoch hängt der verstärkende Effekt stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Nano-Drähte ab. Je nach Oberfläche können Versetzungen, die mit Zwillingsgrenzen interagieren, unterschiedlich leicht entstehen [323]. Experimentell berichteten zum ersten Mal Sheng Zhong *et al.* von der Herstellung von verzwilligten Cu-Nano-Drähten und deren verbesserter Festigkeit [305]. Eine verbesserte Festigkeit wurde auch für nt Au-Nano-Drähte berichtet [320].

Im Folgenden werden Ag Nano-Drähte vorgestellt, bei denen die Zwillingsebenen parallel zu der Drahtachse liegen. Im Zuge der Untersuchungen zu der Frage, ob die Zwillingsebenen das E-Modul der verzwilligten Nano-Drähte beeinflussen, wurden mehrere Methoden neu entwickelt. Neben dem E-Modul wurden die plastischen und thermischen Eigenschaften der Drähte untersucht [324].

Diese Untersuchungen sind ein Gemeinschaftsprojekt. Die einzelnen Personen beteiligten sich wie folgt:

- Herstellung: Thorsten Beuth und Sheng Zhong
- FIB-Präparation/Experimente: Aaron Kobler, Robby Prang und Torsten Scherer
- FIB-AFM-Auswertungen: Thorsten Beuth und Aaron Kobler
- TEM-Untersuchungen: Aaron Kobler und Christian Kübel
- Picoindenter-mechanische Untersuchungen: Aaron Kobler

- Eindruck-Experimente: Markus Moosmann, Aaron Kobler, Sheng Zhong
- Simulation: Tobias Klöffel, Erik Bitzek, Bernd Meyer

A.2.2 Experimente

Die Ag-Drähte wurden mit der ultradünnen-elektrochemischen Abscheidung (ULECD) hergestellt [305, 325]. Als Elektrolyt wurde eine wässrige 0,05 M AgNO₃-Lösung bei einer Temperatur von $-0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Die Ag-Elektroden waren Ag-Drähte von AlfaAesarPremicon mit 0,25 mm Durchmesser und einer Reinheit von 99,9985%.

Für die Charakterisierung, Draht-Handhabung und -Manipulation wurde die FIB verwendet. Bei der TEM-Lamellenherstellung wurde abschließend mit 5 kV poliert. Kohlenstoff wurde teilweise auf die Ag-Drähte gedampft, um die elektrische Aufladung des Glassubstrats, auf dem sie gewachsen wurden, im REM/FIB zu reduzieren. Bei Drahtmanipulationen für mechanische Tests wurden die Drähte zuerst vom Glassubstrat auf Si transferiert. Zur Fixierung der Drähte bei mechanischen Tests wurde elektronenstrahl-induzierte Abscheidung gewählt, ein Kompromiss zwischen dem größeren Kontaminationseintrag und der stärkeren Fixierung der Drähte bei Ionenstrahl-induzierter Abscheidung [326].

Mikrostrukturelle Analyse und *in-situ* Heizen wurde mit einem FEI Titan 80-300 TEM bei 300 kV sowie ACOM-STEM im μp -STEM Mode an einem FEI Tecnai F20 TEM bei 200 kV durchgeführt. Zum *in-situ* Heizen kam ein Gatan Doppelkipp-Heizhalter zum Einsatz. HRTEM wurde an einem abbildungskorrigierten FEI Titan 80-300 bei 300 kV durchgeführt.

AFM-Federbalken kamen für Zug- ($\mu\text{masch NSC 16/50}$) und Biegeversuche ($\mu\text{masch NSC 16/50}$ and NSC 12/50B) zum Einsatz (siehe Abb. A.12a,A.13f). Die Federkonstante wurde über die Resonanzfrequenz mit einem AFM (Nanoink DPN 5000) bestimmt. In beiden Methoden wurden die Federbalken senkrecht festgespannt und der Draht über den Mikromanipulator (OmniprobeAutoprobe 200, Oxford-Instruments) mit $0,1\text{ }\mu\text{m/s}$ deformiert. Für den Zugversuch wurde der Draht zwischen der Tastspitze des AFM-Federbalkens und des Mikromanipulators fixiert [327]. Für den Biegeversuch wurde die Tastspitze des AFM-Federbalkens mit der FIB weggeschnitten, um eine U-förmige Halterung herzustellen. Der über die U-Aussparung gelegte Draht wurde mit dem Mikromanipulator, dessen Spitze mit der FIB zu einem Haken geschnitten wurde, verbogen. Während des Zug- bzw. Biegevorgangs wurden Ionenstrahl- bzw. Elektronenstrahl-Bilder aufgenommen. Über die DICT-Methode wurde die Auslenkung vom AFM-Federbalken s_{AFM} sowie des Drahtes s gemessen [296]. Die Auslenkung s_{AFM} führte zusammen mit der Federkonstante des AFM-Federbalkens zur Kraft F , mit der der Draht deformiert wurde. Zur Berechnung des E-Moduls wurden die Radien aus der Aufsicht verwendet. Diese Zug- und Biege-Methoden mit einem AFM-Federbalken im FIB wird im Folgenden als FIB-AFM-Methode bezeichnet.

In-situ TEM-Zug- und Biegeversuche wurden mit dem Picoindenter in Kombination mit dem PTP (Hyttron) durchgeführt. Für den Biegeversuch wurden PTPs mit der FIB in der Art umgestaltet, dass der Draht über einer U-Aussparung und einen Zugstift fixiert werden konnte (Abb. A.6). Vor Fixierung des Drahts auf der Biegevorrichtung wurden Pt-Blöcke abgeschieden. Diese dienten als Haken, über die die Kraft auf den Draht übertragen wurde. Damit konnte die Pt-Abscheidung zur Fixierung des Drahtes und die damit verbundene Kontamination minimiert werden. Weiterhin wurde der Einfluss der Pt-Fixierung durch Kopplungseffekte zwischen Fixierung und Draht auf das Messergebnis minimiert. Während des Zug- bzw. Biegevorgangs wurden Bilder aufgenommen, die über die DICT-Methode zusammen mit der gemessenen Kraft F des Picoindenters zum Kraft-Weg-Diagramm führten. Der kraftkontrollierte Zugversuch wurde mit $0,5\text{ }\mu\text{N/s}$ und der Biegeversuch mit $1\text{ }\mu\text{N/s}$ durchgeführt. Beim Zugversuch wurde die Federkonstante des PTP direkt nach Zerreißen der Drähte wie zuvor die Probe im TEM gemessen. Hin- gegen musste beim Biegeversuch zuerst der Draht mit der FIB nach der Verbiegung durchgeschnitten

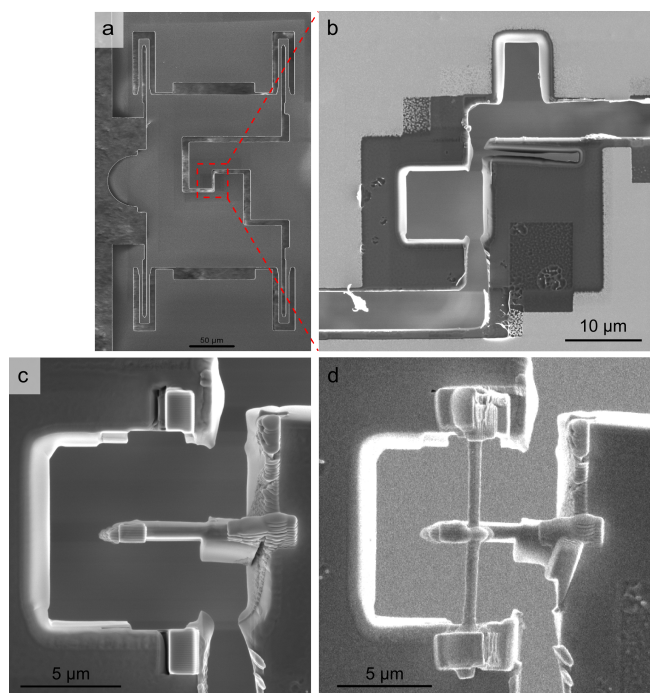


Abb. A.6.: a) PTP-Übersicht. b) Erster Präparationsschritt für Biegeversuch mittels PTP. c) Fertige PTP-Biegevorrichtung ohne Draht. d) PTP-Biegevorrichtung mit eingesetztem und festgeklebtem Draht.

werden, da die maximale Auslenkung der Picoindenter-Spitze nicht ausreichte, den Draht zu zerreißen. Diese Zug- und Biege-Methoden mit dem PTP in Kombination mit dem Picoindenter im TEM wird hier als PTP-Methode bezeichnet.

Eindruckexperimente wurden mit dem AFM „Dimension ICON“ (Bruker) im „Nanoindentation“-Modus, welcher mit einem „Nanoscope V“-Controller betrieben wurde, durchgeführt. Die Indents wurden mit einem Federbalken vom Typ „PDNISP“ von Bruker durchgeführt. Diese bestanden aus einem Federbalken aus rostfreiem Stahl mit einer Diamant-Spitze. Die Federkonstante war mit 236 N/m und die Resonanzfrequenz mit 57 kHz angegeben. Gemessen wurde eine Resonanzfrequenz von 58,47 kHz. Es wurde darauf geachtet, dass die Eindringtiefe 30% des Drahtdurchmessers nicht übersteigt [328].

A.2.3 Ergebnisse

Charakterisierung

Mit der ULECD-Methode wurden bei der verwendeten Temperatur von $-0,6^{\circ}\text{C}$, die zu einer Elektrolytschicht von mehreren Mikrometern ($20 - 40\text{ }\mu\text{m}$) führte, Ag-Drähte mit Durchmessern von $100 - 1000\text{ nm}$ und einer Länge von $100 - 200\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt (Abb. A.7a,b). Die lose gestapelten Ag-Drähte wuchsen überwiegend gerade über mehrere Mikrometer in $\langle 112 \rangle$ Richtung und verzweigten teilweise in einem Winkel von 60° unter Beibehaltung der $\langle 112 \rangle$ Wachstumsrichtung (Abb. A.7a). Die Wachstumsrichtung wurde aus den ACOM-STEM-Orientierungskarten Abb. A.8 ermittelt. Dargestellt ist die Projektionsrichtung entlang des Hauptstabs und 60° dazu. In beiden Fällen zeigen die Orientierungskarten vorwiegend pink ($\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung). Dem kfz-Gitter entsprechend, wechselt sich die $\langle 110 \rangle$ Kristallorientierung mit der $\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung in der $\{111\}$ Kristallebene immer im Winkel von 30° ab (Abb. A.10). Dementsprechend befindet sich im Winkel von 60° jeweils eine $\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung,

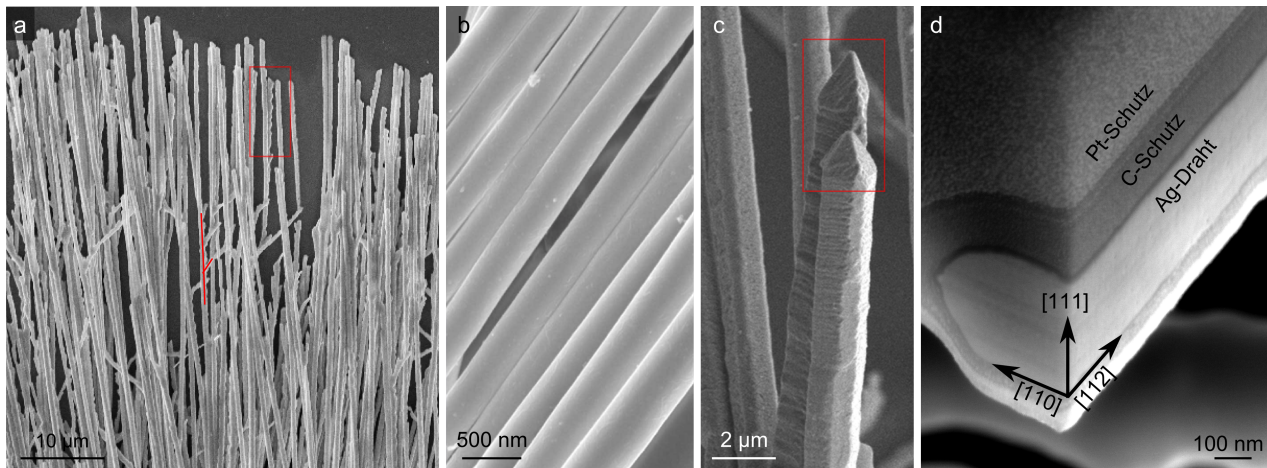


Abb. A.7.: REM Aufnahmen von Ag-Drähten: a) Auf einem Substrat gewachsene Ag-Drähte. Die Drähte wuchsen hauptsächlich gerade mit wenigen Verzweigungen in 60° und wenigen Oberflächenrauigkeiten. b) Gerade Drähte mit glatter Oberfläche. c) Enden zweier Drähte, die jeweils zwei Thompson Tetraeder mit einer gemeinsamen $\{111\}$ -Ebene zeigen. Andere Endengeometrien wurden auch beobachtet. d) FIB-Schnitte entlang und rechtwinklig zur Drahtachse, die den Verlauf der Zwillings Ebenen entlang des Drahtes verdeutlichen. Die überlagerte Kristallorientierung beschreibt die $[112]$ Wachstumsrichtung. C/Pt wurde auf den Draht abgeschieden, um FIB-Schäden während der Präparation zu vermeiden.

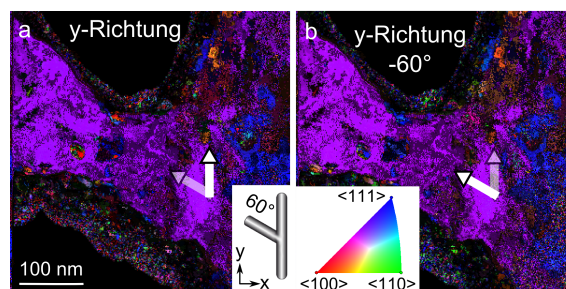


Abb. A.8.: ACOM-STEM-Aufnahme einer Drahtverzweigung in Aufsicht, entlang des Hauptasts in y-Richtung (a) und 60° dazu (b). Das Draht-Schema in der Mitte verdeutlicht die Verzweigung. Die Farbkodierung der ACOM-STEM-Orientierungskarten ist in Abhängigkeit der Kristallorientierung in der stereografischen Projektion gezeigt.

vom Hauptast des Drahtes in $\langle 112 \rangle$ Richtung ausgehend. Die Dicke der Drähte nahm in Wachstumsrichtung ab. Überwiegend jedoch wurden Drähte mit nahezu parallelen Seiten beobachtet. Die Oberfläche war überwiegend glatt wie in Abb. A.7b zu sehen, in wenigen Fällen auch rau wie in Abb. A.7c dargestellt. Am Ende der Drähte, wo das getriebene Wachstum durch Ausschalten der angelegten Spannung gestoppt wurde, kommt es zu einem langsamen Wachstum, das zu verschiedensten Endengeometrien führte. Eine davon ist in Abb. A.7c dargestellt.

Mikrostrukturuntersuchungen mit REM bzw. TEM zeigten die verzwilligte Struktur der Ag-Nano-Drähte. Aus Abb. A.7d und A.9a ist zu erkennen, dass die Zwillings Ebenen parallel zum Substrat und senkrecht zur Wachstumsrichtung ausgerichtet waren. Es ist anzumerken, dass die Ag-Drahtquerschnitte für die TEM Aufnahmen um 30° in die $\langle 110 \rangle$ Zonenachse gedreht werden mussten, damit die Zwillinge unterschiedliche Beiträge zum Beugungsmuster liefern und somit im DF-TEM-Bild unterschieden werden können (Abb. A.10). Der minimale Abstand der Zwillings Ebene kann aus den HRTEM-Bildern bestimmt werden und lag bei wenigen Nanometern (Abb. A.9c), der größte beobachtete Abstand betrug

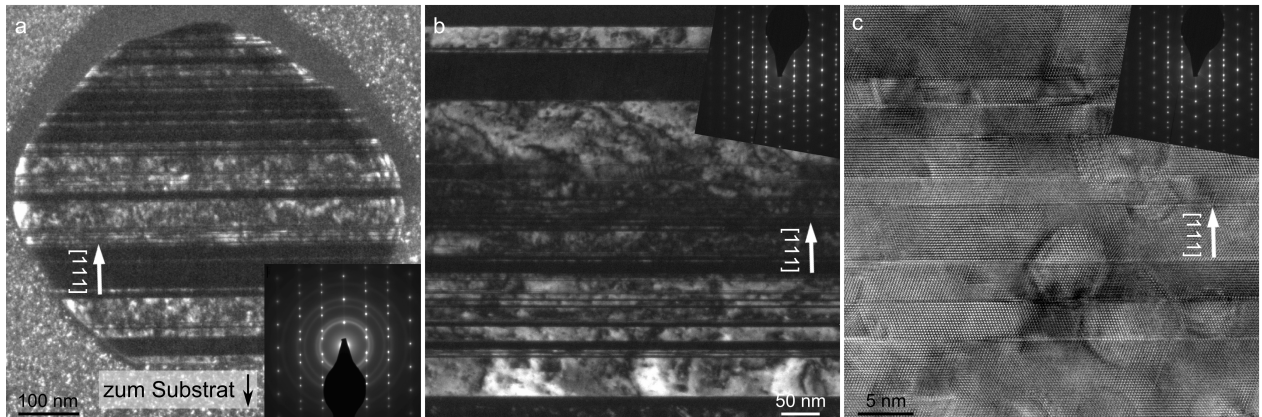


Abb. A.9.: a) DF-TEM-Bild eines Querschnitts durch einen Ag-Draht rechtwinklig zur Drahtachse, mit Beugungsbild. b) DF-TEM-Bild eines Querschnitts durch einen Ag-Draht entlang der Drahtachse, mit Beugungsbild. c) HRTEM der Zwillings Ebenen mit Beugungsmuster.

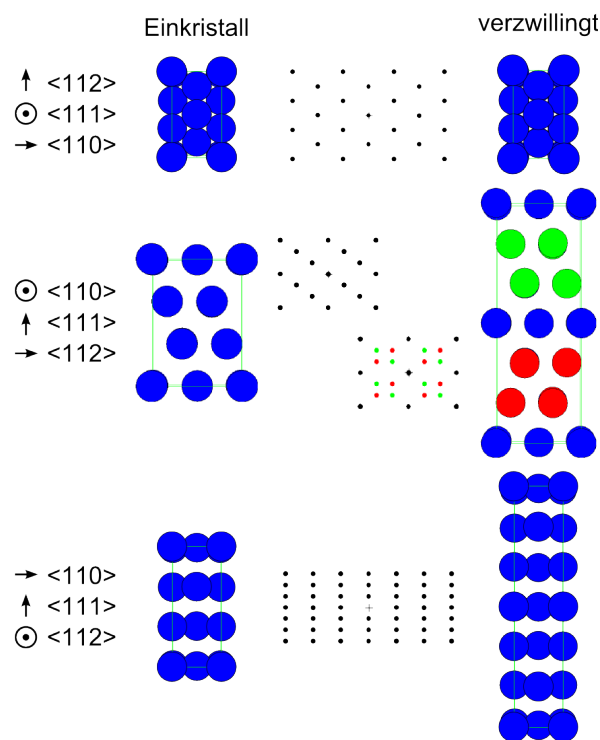


Abb. A.10.: Darstellung der einkristallinen und verzwillingten kfz Kristallstruktur und die dazugehörigen Beugungsmuster. Die Wachstumsrichtung des nt Ag-Drahtes ist $\langle 112 \rangle$, die bei der letzten Darstellung normal zur Papierebene steht. Um einen Kontrast der Zwillings Ebenen im TEM zu erzeugen, müssen die Drähte in die $\langle 110 \rangle$ Zonenachse gekippt werden.

mehr als 100 nm. Die Zwillinge haben möglicherweise Einfluss auf die Oberflächengeometrie der Drähte. Es wurden pentagonale-, hexagonale- und rechtwinklige Querschnitte in verschiedenen Aspektverhältnissen beobachtet. Ein Beispiel der pentagonalen Struktur ist in Abb.A.9a zu sehen. Abb. A.15d zeigt einen nahezu runden oder Abb. A.14 einen nahezu rautenförmigen Querschnitt. In den TEM-Bildern, die die Oberfläche mit abbilden, wurde keine ausgeprägte Oxidschicht beobachtet, wie z.B. in Abb. A.9 zu sehen, bei der die Zwillings Ebenen bis an die Drahtoberfläche reichen. In dieser Abbildung ist die schwarze Schicht eine Kohleschicht, die für die TEM-Querschnittspräparation abgeschieden wurde.

Heizversuch

Um die thermische Stabilität der Zwillingsgrenzen zu untersuchen, wurde ein Heizversuch an drei Draht-Querschnitten unterschiedlicher Dicke gleichzeitig *in-situ* im TEM durchgeführt. Der dünnste Querschnitt ist in Abb. A.11 bei zunehmender Temperatur dargestellt. Die Temperaturschritte sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Der dargestellte Querschnitt zeigt die Ag-Sublimation unter Beibehaltung der Zwillings Ebenen, wie auch die nicht gezeigten dickeren Querschnitte es zeigten. Der Sublimationsprozess lief oftmals entlang der Zwillingsgrenzen. Dies deutet darauf hin, dass die Atomlage an der Zwillingsgrenze thermisch stabiler ist als der Rest. Daneben wurden Sublimationsfacetten im Winkel von $\sim 40^\circ$, $\sim 51^\circ$ und $\sim 71^\circ$ zur Zwillings Ebene beobachtet (Abb. A.11 bei 600°C). Diese Facetten zeigten Stufen und Abweichungen zu den Winkeln beim Übergang von einem Zwillingskristallit zum nächsten. Dies bedeutet, dass die makroskopisch beobachteten Winkel ein Ergebnis von mikroskopischen Facetten sind. Bei höheren Temperaturen wurden vorwiegend abgerundete Oberflächen beobachtet. Die Zwillingsgrenze und Phase waren stabil bis zur Sublimation.

Tab. A.2.: Heizverlauf am Ag-Drahtquerschnitt.

Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit
19°C	0 Std. 00 Min.	630°C	3 Std. 56 Min.
300°C	2 Std. 00 Min.	640°C	3 Std. 59 Min.
400°C	2 Std. 40 Min.	650°C	4 Std. 04 Min.
500°C	2 Std. 55 Min.	660°C	4 Std. 05 Min.
600°C	3 Std. 10 Min.	680°C	4 Std. 09 Min.
610°C	3 Std. 43 Min.	700°C	4 Std. 11 Min.
620°C	3 Std. 55 Min.	Abbruch bei 700°C	4 Std. 24 Min.

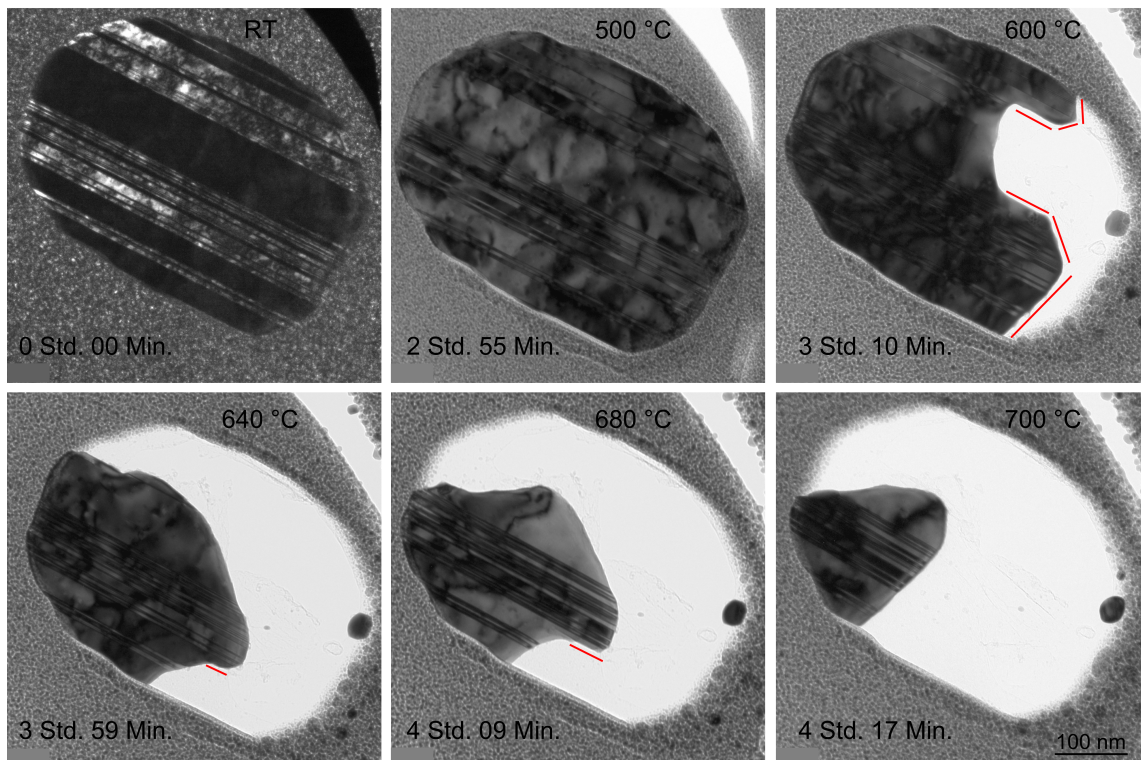


Abb. A.11.: a-f) Ag-Draht während eines *in-situ* TEM-Heizexperiments bei verschiedenen Temperaturen.

Eine bestehende FIB-AFM-Methode für Zugexperimente wurde für Biegeexperimente weiterentwickelt. Mit beiden Methoden, Zug und Biegung wurden die nt Ag Drähte untersucht und die Ergebnisse mit der nachfolgenden Picoindenter-PTP-Methode verglichen (Abschnitt A.2.3).

Abb. A.12a zeigt den schematischen Messaufbau der Zug-FIB-AFM-Methode. Die Spannungs-Dehnungs-kurve zeigte Elastizität bis 3% Dehnung, danach Verfestigung bis zum Reißen bei ungefähr 9% Dehnung (Abb. A.12b). Ein plastisches Fließen ist in der Aufsicht in Abb. A.12e, f und von der Seite in Abb. A.12d zu erkennen.

Messungen an zwei verschiedenen Drähten führten zu einem E-Modul von [329]:

$$E_{\text{Zug,FIB-AFM}} = 21/25 \text{ GPa} ,$$

und einer Festigkeit von

$$\sigma_{\text{Zug,FIB-AFM}} = 640/550 \text{ MPa} .$$

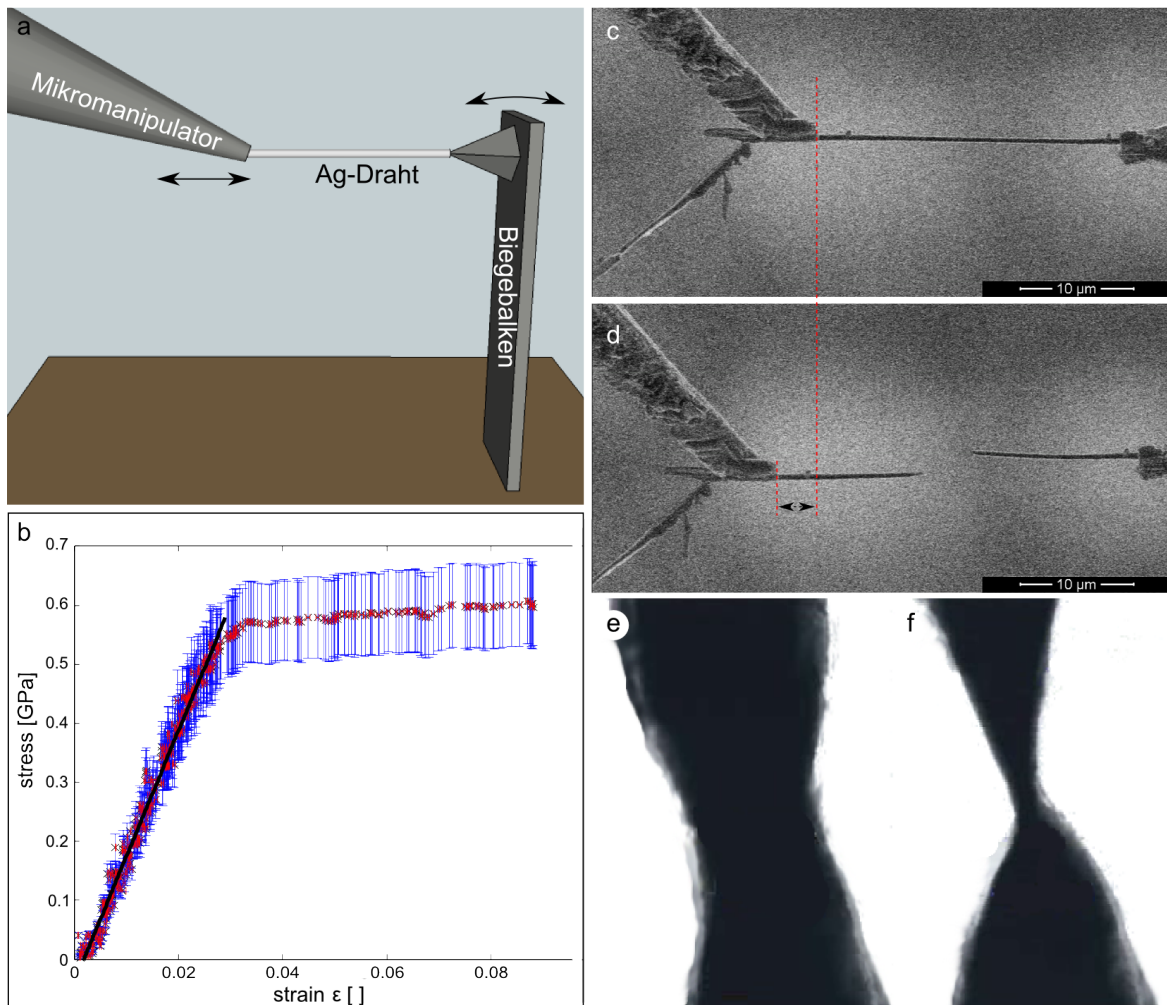


Abb. A.12.: a) Versuchsaufbau der FIB-AFM-Methode für Zugexperimente. b) Spannungs-Dehnungskurve eines Zugversuchs. c, d) REM-Aufnahme eines Zugversuchs vor Zug (c) und direkt nach Riss des Drahtes (d). e, f) Zwei Stadien der plastischen Verformung während eines *in-situ* TEM-Zugversuchs [329].

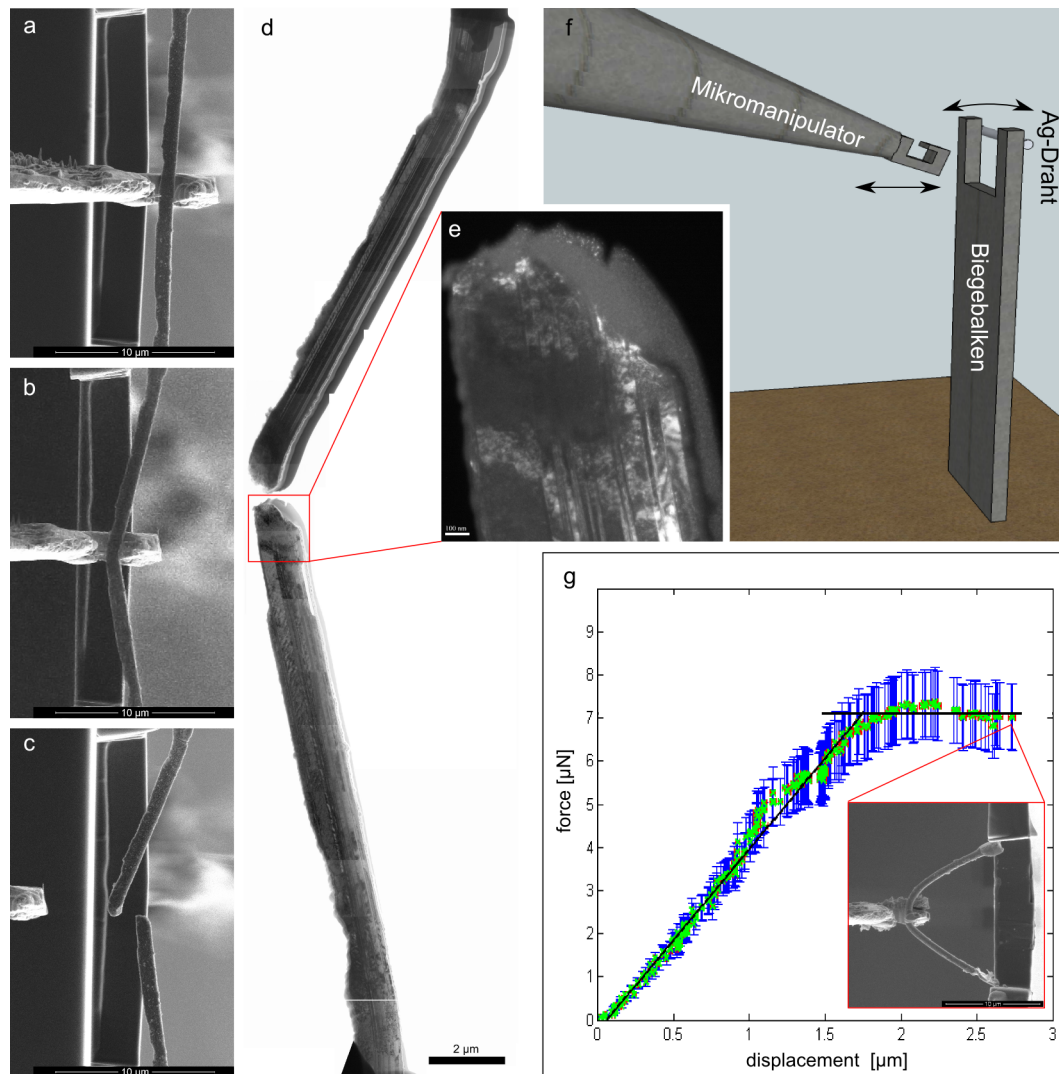


Abb. A.13.: a-c) Drei Zustände eines Biegeversuchs mit festen Enden im FIB, vor Biegeversuch (a) kurz vor Bruch (b) und direkt nach Bruch des Drahtes (c). d) Querschnitt entlang der Drahtachse nach Bruch im Biegeversuch (aus c) (BF-TEM) mit Vergrößerung der Bruchkante (DF-TEM) (e). f) Versuchsaufbau der FIB-AFM-Methode für Biegeexperimente. g) Kraft-Weg-Kurve eines Biegeversuchs mit offenen Enden und REM-Aufnahme kurz vor Durchrutschen des Drahts durch die Lücke.

Mit der AFM-Zug- bzw. Biegemethode ist es möglich, direkt nach der Verformung einen TEM-Querschnitt zu präparieren ohne die Apparatur zu wechseln. Dies wurde zusätzlich zur Analyse des E-Moduls nach einem Biegeversuch durchgeführt und wird hier vorgestellt.

Der Querschnitt in Abb. A.13d, e zeigt die verzwilligte Struktur der Ag-Nano-Drähte. Die Zwillingssebenen waren nahezu intakt über die gesamte Drahtlänge erhalten geblieben (Abb. A.13e). Lediglich an der Bruchkante zeigten sich Deformationen und teilweise Auflösungen der Zwillingssebenen.

Insgesamt wurden 5 Biegeversuche mit der FIB-AFM-Methode durchgeführt (Abb. A.13f). Es kamen zwei verschiedene Messvarianten zum Einsatz. In der ersten Variante wurde der Draht am Haken des Mikromanipulators mit Pt fixiert und die Enden lose gelassen, um Translation und Rotation zu ermöglichen (Einsatz bei Abb. A.13g). Diese Variante ist eine reine Biegung, während die zweite Variante, bei der die Enden am U-Substrat fixiert wurden, eine Mischung aus Zug- und Biegedeformation darstellt. Diese Variante fand auch Einsatz in AFM-Biegeversuchen an Au-Nano-Drähten [193, 310]. Der Unterschied

der beiden Varianten ist im Vergleich der Abbildungen A.13a-c, g deutlich zu sehen. Waren die Enden fixiert, brach der Draht. Waren sie lose wurde der Draht durch die U-Ausparung gezogen und erholte sich von $\sim 58^\circ$ Öffnungswinkel bei maximaler Verbiegung zu $\sim 100^\circ$ Öffnungswinkel nach dem Durchrutschen (in dem Fall bei einer Ausgangs-Drahtlänge von $\sim 26 \mu\text{m}$ und einer Lücke von $\sim 16 \mu\text{m}$). Bei der reinen Biegung führten Oberflächenrauigkeiten zu Diskontinuitäten in der Kraft-Weg-Kurve, wie in Abb. A.13g zu sehen.

Die 5 Biegeexperimente mit der FIB-AFM-Methode führten zu einem E-Modul von [329]:

$$E_{\text{Biegung, FIB-AFM, Pentagon}} = 82 \pm 54 \text{ GPa},$$

unter Annahme eines pentagonalen Querschnitts bzw. zu

$$E_{\text{Biegung, FIB-AFM, Kreis}} = 59 \pm 39 \text{ GPa}$$

bei runden Querschnitten, ausgehend von Aufsicht-Radien¹. Der angegebene Fehler ist der statistische (siehe Abschnitt A.2.5). Der Vergleich der E-Module berechnet mit zwei unterschiedlichen Querschnittsgeometrien zeigt die größere Sensitivität des Biegeexperiments gegenüber den Drahtgeometrien im Vergleich zum Zugexperiment und den damit verbundenen größeren Fehlern. Eine weitere Fehlerquelle ist die Pt-Fixierung. Es wurde beobachtet, dass die Pt-Fixierung am Übergang zum Draht, dort wo die Verbiegung maximal ist, aufplatzt. Das deutet auf eine Materialunterstützung durch Pt an den Übergängen hin.

PTP-Zug- und Biegeexperimente

Um die FIB-AFM Methode mit einer etablierten Methode zu validieren, wurden weitere Zug- und Biegeexperimente mit dem Picoindeter (Hysitron) durchgeführt.

Mit der Picoindenter-PTP-Methode wurden zwei Stücke eines Drahtes im Zug gemessen (Abb. A.14). Die Querschnitte der jeweiligen Enden zeigen die Ähnlichkeit der zwei Stücke an der Anzahl und Verteilung der Zwillingssebene und zugleich allerdings auch die Variation des Drahtes über die Länge. Das anfänglich beobachtete Parallelogram (Abb. A.14c) nahm einen deutlich hexagonaleren Querschnitt (Abb. A.14d) an.

Beide Drahtstücke zeigten eine ähnliche Spannungs-Dehnungskurve mit ungefähr 1% elastischer Dehnung und tendenziell Entfestigung im plastischen Bereich bis zum Bruch bei ungefähr 2% (Abb. A.14e). An den Drahtstücken wurde ein Sprödbbruch-ähnliches Bruchbild beobachtet (Abb. A.14f). Dies ist methodisch durch den kraftkontrollierten Zugversuch bei der Picoindenter-Methode bedingt. Erholungsprozesse durch Freisetzen von Versetzungen werden mit einer erhöhten Dehnrate beantwortet, um die stetig anwachsende angelegte Spannung aufrechtzuerhalten. Dieser sich beschleunigende Prozess führte zu einem vorzeitigen Versagen mit Sprödbbruch. Beim dehnungskontrollierten Zugversuch zeigten die Ag-Drähte ein duktileres Verhalten (Abb. A.12). Auch sind die Stufen im Spannungs-Dehnungsdiagramm eher der Methodik zuzuweisen als physikalischen Prozessen, besonders im plastischen Bereich, in dem nur wenige Bilder bzw. Messpunkte bezogen auf die Dehnungseinheiten zur Kurve beitrugen.

Messungen an zwei Drahtstücken führten zu einem E-Modul von:

$$E_{\text{Zug, PTP}} = 66/71 \pm 8 \text{ GPa}.$$

Der angegebene Fehler ist der systematische Fehler und ergibt sich aus der Bestimmung der Querschnittsfläche und der Federkonstante des PTP-Chips² (Anhang A.2.5). Letzteres hatte bei diesen Messungen

¹ Die Drähte wuchsen im Allgemeinen mit den Zwillingssebenen parallel zum Substrat. Beim Transfer der Drähte vom Substrat auf die AFM-Federbalken erfuhren die Drähte keine Rotation. Daher wurde davon ausgegangen, dass alle Drähte in der Zwillingssebene verbogen wurden.

² Der Fehler ergab sich aus 10 gemessenen Aufsicht-Radien. Wurden die Radien aus den jeweils präparierten Querschnitten berechnet, erhöhte sich der Fehler.

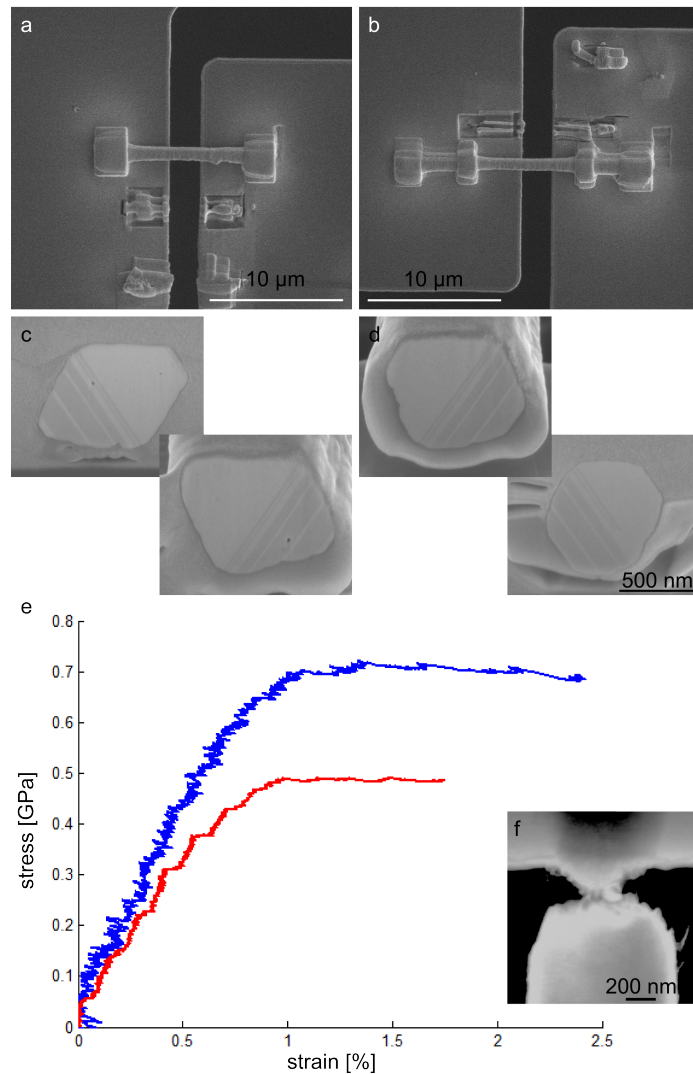


Abb. A.14.: a) Zwei Hälften eines Drahtes befestigt auf PTPs. b) Querschnitte der beiden Drahthälften (jeweils beide Enden), die die Variation entlang des Drahtes zeigen. c) Spannungs-Dehnungskurve der beiden Drahtstücke mit Bruchbild (obere Kante im Bild ist die Kante vom PTP)

einen kleineren Einfluss auf den systematischen Fehler.

Weiterhin ergaben die Messungen an den zwei Drahtstücken eine Festigkeit von

$$\sigma_{\text{Zug, PTP}} = 500/700 \text{ MPa}$$

sowie eine maximale Bruchfestigkeit von

$$\sigma_{\text{Zug, PTP, max}} = 500/700 \text{ MPa.}$$

Ziel des PTP-Biegeexperiments war die Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der Zwillingsstruktur. Dazu wurde eine Biegemethode auf Basis des PTP-Chips für *in-situ* TEM-Messungen entwickelt (Abb. A.6).

Zwei Stücke eines Drahtes wurden mit der Zwillingssebene horizontal und vertikal mit beiden Enden auf dem PTP-Chip fixiert und *in-situ* im TEM verbogen. Die Kraft-Weg-Kurven der beiden Stücke sind in Abb. A.15e, f zu sehen. Im Fall der horizontalen Ausrichtung 0° (Abb. A.15a, c, e) wurde ein Übergang

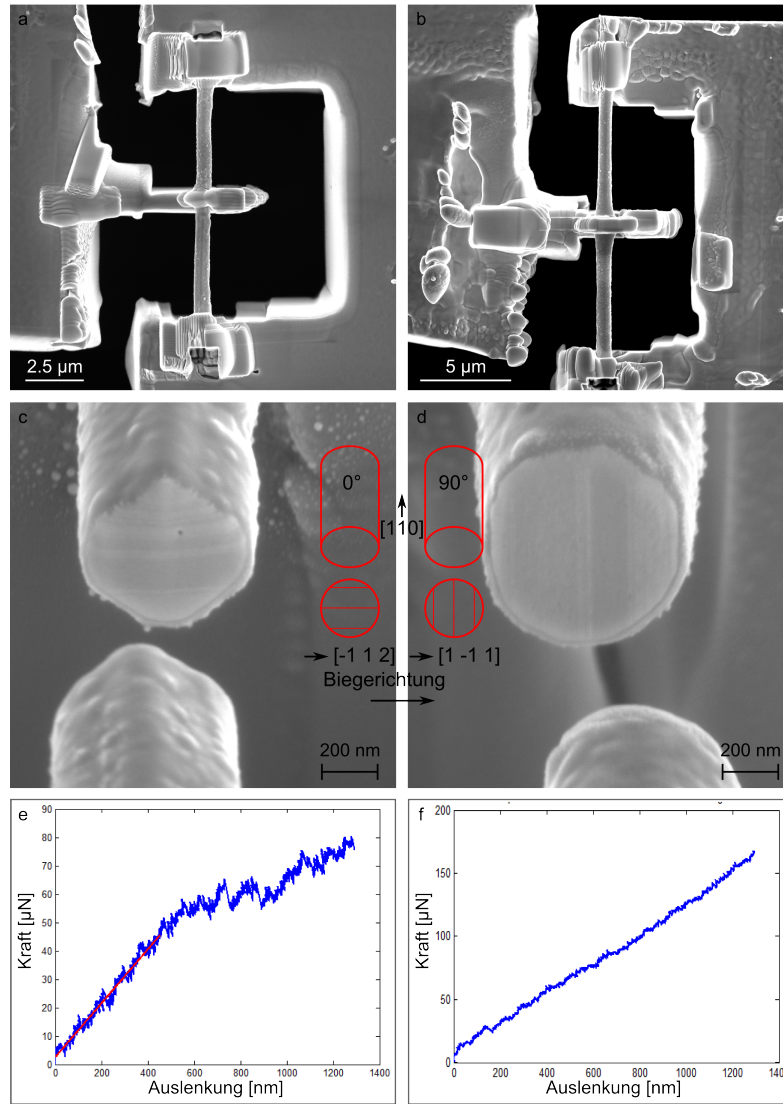


Abb. A.15.: a, b) Zwei Teile eines Drahtes in verschiedener Ausrichtung in modifizierten PTPs fixiert. b, c) Querschnitte der beiden Hälften in verschiedenen Ausrichtungen der Zwillings-ebenen. Das Schema in der Mitte zeigt Biegerichtung und Kristallorientierung. e, f) Kraft-Auslenkungs-Kurve der jeweiligen Drahhälften.

von elastischer zu plastischer Verformung beobachtet, hingegen trotz ungefähr doppelter Kraft nicht für die vertikale Ausrichtung 90° (Abb. A.15b, d, f). Beide Experimente mussten bei dieser dargestellten Auslenkung abgebrochen werden, da der maximale Verschiebeweg des Picoindenters erreicht wurde. In der 0° Ausrichtung wurde ein E-Modul von

$$E_{\text{Biegung, PTP, } 0^\circ} = 73 \pm 32 \text{ GPa}$$

berechnet, im 90°-Fall

$$E_{\text{Biegung, FIB-AFM, } 90^\circ} = 71 \pm 29 \text{ GPa} .$$

Angegeben ist der systematische Fehler. Angenommen wurde ein Fehler von 10% auf die Federkonstante sowie die Standardabweichung auf das Trägheitsmoment (ausgehend von zwei Querschnitten und elliptischer Näherung der Oberfläche für die Trägheitsmomente), wobei der Fehler hauptsächlich von dem angenommenen Fehler der Federkonstanten bestimmt wird (siehe Abschnitt A.2.5).

Eine Hauptursache für einen systematischen Fehler bei den Zug- und Biegeexperimenten könnte der verwendete Kleber sein [330] bzw. die Kalibrierung der verschiedenen Federbalken. Der Fehler der Federbalken könnte durch Federbalken mit kleinerer Federkonstante minimiert werden. Allerdings wurden im PTP-Experiment steifere Federbalken gewählt, um die Probe für den Transport zwischen den Mikroskopen zu unterstützen. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Probe selbst, die unter anderem größere Veränderungen der Geometrie innerhalb weniger Mikrometer aufwies, wie es in Abb. A.14 zu sehen ist. Da keine Oxidschicht bzw. eine nur geringe Pt-Schicht auf Grund der Präparation festgestellt wurde, und diese wenn überhaupt auch zu einer Erhöhung des E-Moduls führen würde, kann dies auch als Einflussfaktor auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden.

Es konnten keine Veröffentlichungen über die systematischen Fehler von mechanischen Tests an Ag-Drähte (oder vergleichbaren Drähte) gefunden werden, was einen Vergleich zu den hier vorgestellten Messungen erschwert.

Eindruckexperiment

Die plastischen Eigenschaften der nt Ag-Drähte wurden in Abhängigkeit der Ausrichtung mit Nano-Eindruckexperimenten untersucht.

Die hauptsächlichen Eindruckuntersuchungen bestanden aus 4 Serien (Abb. A.19). Jeweils bei zwei Serien wurden die Zwillingebenen in 0°- und 90°- Ausrichtung, davon jeweils eine Serie mit „stabilisierten“ und eine mit „eingepackten“ Drähten getestet. Bei der „stabilisierten“ Serie wurde der Draht lediglich seitlich mit Pt-Abscheidung stabilisiert, um eventuelle Lücken unter dem Draht zu schließen und ein seitliches Wegrutschen während des Eindrückens zu vermeiden. Bei der „eingepackten“ Serie wurden die Drähte komplett in Pt (elektronenstrahl-abgeschieden mit der FIB) eingepackt. Nach der Pt-Abscheidung wurden in allen Serien die Ag-Drähte bis zur Hälfte mit FIB abgetragen, um eine vergleichbare Oberfläche für alle Serien zu realisieren. Zusätzlich dazu wurden „offene“ Drähte normal zur Zwillingssebene eingedrückt. Offen bedeutet, dass die Drähte lediglich an den Enden mit Pt fixiert wurden.

Im Folgenden wird die offene Serie mit normaler Ausrichtung „I-o-n“ genannt, stabilisiert und normal mit „I-s-n“ und stabilisiert mit Eindrücken parallel zur Zwillingssebene mit „I-s-p“. Entsprechend werden die geschlossene Serien mit „I-g-n“ und „I-g-p“ bezeichnet.

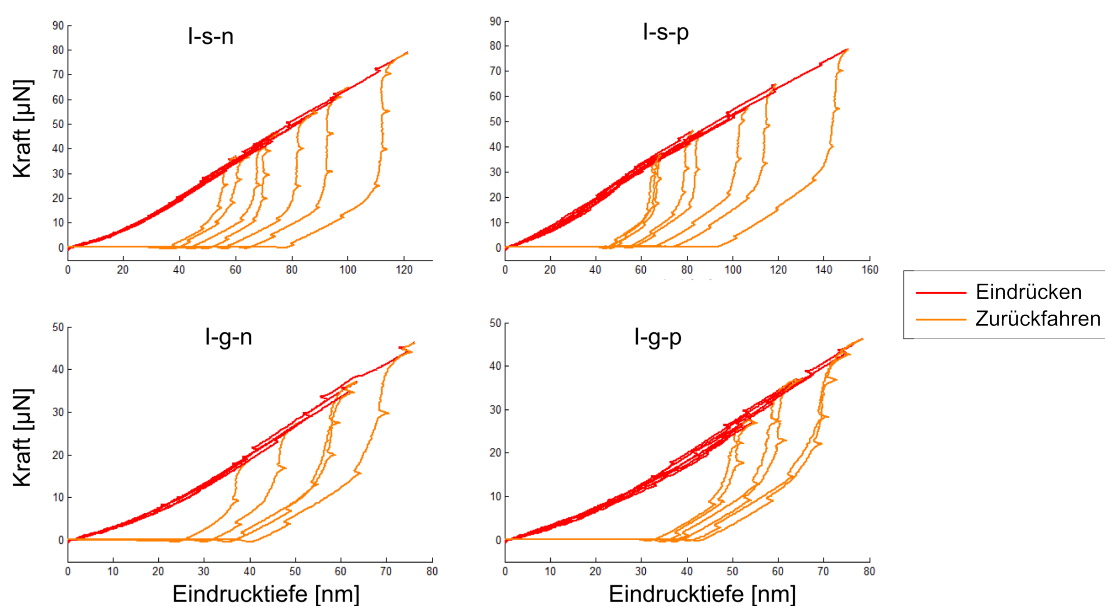


Abb. A.16.: Eindruckkurven für die I-s-n-, I-s-p-, I-g-n- und I-g-p-Proben.

Aus den Eindruckexperimenten konnten richtungsabhängige E-Module gewonnen (Berechnungen siehe Abschnitt A.2.5) und das plastische Deformationsverhalten untersucht werden. Die Berechnungen der E-Module aus den Eindruckkurven in Abb. A.16 ergaben:

$$E_{\text{Eindruck, I-s-n, } 0^\circ} = 84 \pm 31 \pm 35 \text{ GPa (7)}$$

$$E_{\text{Eindruck, I-s-p, } 90^\circ} = 66 \pm 18 \pm 32 \text{ GPa (8)}$$

$$E_{\text{Eindruck, I-g-n } 0^\circ} = 56 \pm 19 \pm 14 \text{ GPa (5)}$$

$$E_{\text{Eindruck, I-g-p, } 90^\circ} = 51 \pm 12 \pm 11 \text{ GPa (6)}$$

Dabei ist der erste Fehler der statistische und der zweite Fehler der systematische. Die Anzahl der Messungen an den insgesamt 4 Drahtstücken ist in Klammern angegeben. Trotz der Randbedingungen der

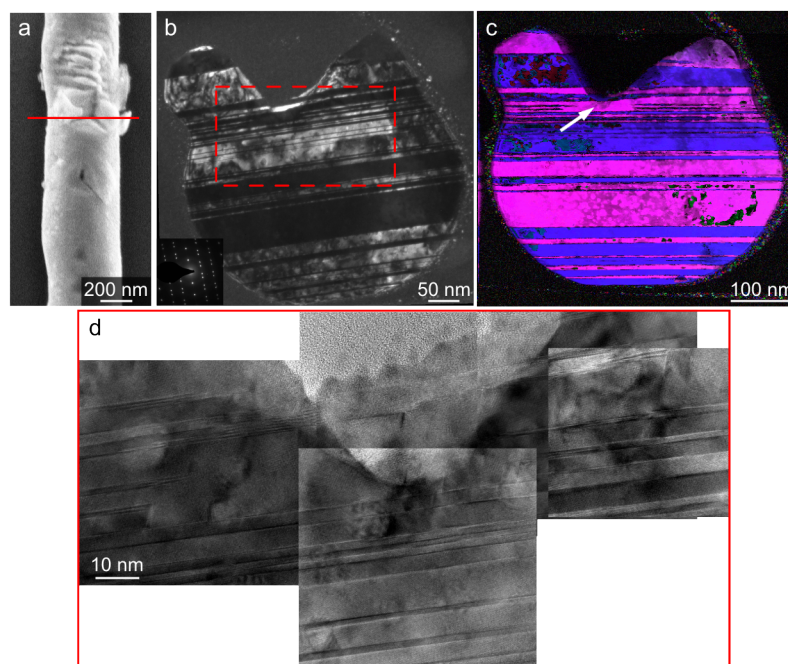


Abb. A.17.: a) REM-Aufnahme des eingedrückten Drahtes, die Markierung zeigt die Richtung des Querschnitts an. Querschnitt des eingedrückten Drahtes, abgebildet mit DF-TEM (b) (mit Beugungsmuster) und ACOM-STEM (Projektionsrichtung ist parallel zu den Zwillings Ebenen) (c). d) HRTEM-Aufnahmen des in (b) markierten Bereichs.

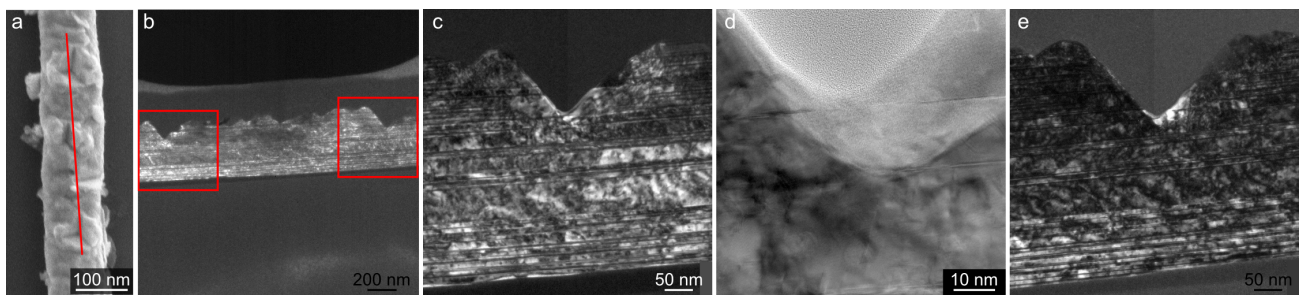


Abb. A.18.: a) REM-Aufnahme des eingedrückten Drahtes, die Markierung zeigt die Richtung des Querschnitts an. b) Querschnitt des eingedrückten Drahtes (DF-TEM). c,d) DF-TEM- (c) und HRTEM- (d) Aufnahme des in (b) markierten linken Bereichs. e) DF-TEM-Aufnahme des in (b) markierten linken Bereichs.

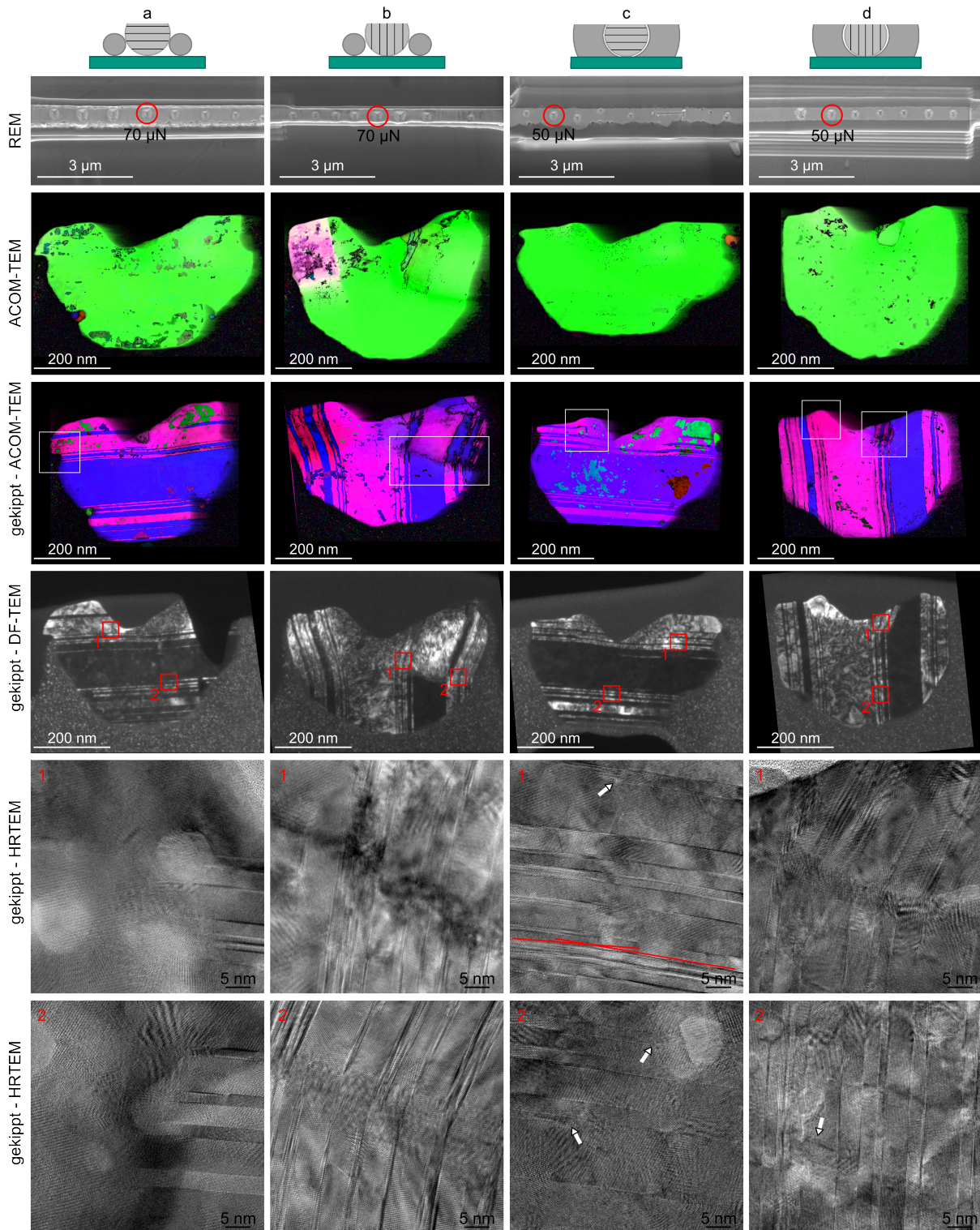


Abb. A.19.: Eindrucksexperimente an einem Ag-Draht, der in 4 Stücke geteilt, unterschiedlich präpariert und eingedrückt wurde. a) I-s-n Probe. b) I-s-p Probe. c) I-g-n Probe. d) I-g-p Probe. (Projektionsrichtung Orientierungskarten: entlang der Zwillings Ebenen. Rechtecke in den gekippten ACOM-STEM-Bildern deuten auf besondere Merkmale hin. In den DF-TEM-Bildern wurden die Bereiche markiert, von denen die HRTEM-Bilder stammen. Pfeile in den HRTEM-Bildern markieren Zwillingsauflösungen oder Versetzungen und rote Linien die Verbiegung der Zwillings Ebene.

AFM-Messungen³ stimmt die Größenordnung der E-Module im Vergleich zur Bulk-Referenz.

Bei den Eindrucktests ist festzustellen, dass die I-g-n- und I-g-p-Proben ein kleineres E-Modul aufweisen als die I-s-n- und I-s-p-Proben. Dies deutet darauf hin, dass im stabilisierten Fall (I-s-n und I-s-p) kaum Rückstellkräfte vorhanden sind. Dementsprechend führen kleinste Schritte während des Zurückfahrens vom Eindruckkörper zu einem großen Kraftabfall. Das Einpacken erhöht die Rückstellkräfte, das zur Reduktion des E-Moduls führt. Dementsprechend ist der Unterschied vermutlich eher der Messmethode als dem Material zuzuschreiben.

Bei den I-s-n-Eindrücken normal zur $\langle 111 \rangle$ Ebene wurde das größte E-Modul gemessen. Eindrucktests werden als nicht sensitiv auf die Kristallorientierung beschrieben, da dabei die vom Eindruckkörper komplexe Materialbelastung weitestgehend alle Komponenten des Elastizitätstensors vom Material anspricht. Hingegen zeigten Eindrucktests an Si, CaF_2 und MgF_2 durchaus eine Richtungsabhängigkeit [331]. Eine Richtungsabhängigkeit konnte auch an den Ag-Drähten beobachtet werden. Die E-Module der I-s-n- und I-g-n-Proben wurden jeweils höher als die der I-s-p- und I-g-p-Proben gemessen. Das passt in das Bild des anisotropen E-Moduls von Ag, das in $\langle 111 \rangle$ Kristallorientierung gegenüber der $\langle 110 \rangle$ Orientierung ein deutlich größeres E-Modul aufweist (siehe Berechnung A.9, A.8). Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um den Sachverhalt genauer zu bestimmen.

Nach den Eindrücken bei verschiedenen Kräften wurden Querschnitte aus den 50 μN Eindrücken im geschlossenen und 70 μN im stabilisierten Fall für die TEM-Untersuchung präpariert, sowie weitere aus den I-o-n-Proben, um die plastische Deformation zu untersuchen.

Die Querschnitte der I-s-p-, I-s-n-, I-g-p- und I-g-n-Proben wurden ungefähr parallel zur Wachstumsrichtung, und um $\sim 30^\circ$ in der Zwillingssebene (Zonenachse der Zwillinge) gedreht, mit ACOM-STEM abgebildet (Abb. A.19). In der parallelen Ausrichtung können die zwei Zwillingsorientierungen nicht unterschieden werden, die Orientierungskarten sind in den Hauptachsen nahezu einfarbig. Hingegen zeigen die Orientierungskarten der Querschnitte in Zonenachse die beiden Zwillingsorientierungen. Die I-o-n Proben wurden mit BF/DF-TEM in der Zwillingszonenachse abgebildet (Abb. A.17, A.18).

In der I-o-n-Probe wurden keine Verformungen der Zwillingssebenen direkt unterhalb der Eindruckspitze oder weiter unterhalb davon beobachtet (Abb. A.17). Lediglich das Probenmaterial auf der Höhe der Spitze wurde zur Seite geschoben (Abb. A.17d). In den DF-TEM- und ACOM-STEM-Aufnahmen erscheinen aufgelöste Zwillingssebenen unterhalb der Spitze (Abb. A.17b, c). Wie jedoch aus den HRTEM-Aufnahmen ersichtlich wird, ist der deformierte Bereich noch oberhalb der maximalen Eindringtiefe der Spitze (Abb. A.17d).

Gleiches Verhalten wurde bei der I-o-n-Probe mit der Präparation entlang der Wachstumsrichtung des Drahtes beobachtet (Abb. A.18). Der Vergleich zur Scheibenpräparation lässt vermuten, dass das meiste Probenmaterial rechtwinklig zur Drahtachse verschoben wird, da in dem Querschnitt entlang der Achse die Materialverschiebung schwächer erscheint. Es wurden teilweise Materialaufhäufung um den Eindruck herum beobachtet (Abb. A.18c, e).

Das Gleiten von Material auf den Zwillingssebenen wurde auch für den I-s-n-Fall beobachtet. Dort wo das Pt den Draht stabilisierte, entstand ein Überhang, der das Gleiten verdeutlicht (Abb. A.19a, „gekippt ACOM-STEM“). Bei den 90° ausgerichteten Drähten (I-s-p und I-g-p) wurden Orientierungsänderungen von Teilen des Kristalls beobachtet, wobei im I-s-p-Fall die Reorientierung stärker ausfiel. Zum Teil lag dies an der größeren Eindruckkraft, aber auch sicherlich an der größeren Freiheit für Materialverschiebungen. Die Zwillingssebenen knickten im Winkel von $\sim 28^\circ$ im I-s-p-Fall ab (Abb. A.19b). Es

³ Der hier verwendete „closed-loop“-Modus führte zu leichten Verschiebungen der Probe während des Eindrückens, weil das Gerät versuchte, die Probe nachzuführen. Jeder Schritt der Nachführung erzeugte einen Peak in den Eindruckkurven. Da auch zur Kalibrierung der AFM-Messung der closed-loop-Modus verwendet wurde, ist die Vergleichbarkeit gegeben und führte vermutlich lediglich zu einer Erhöhung des absoluten systematischen Fehlers.

bildete sich im Winkel von $\sim 68^\circ$ eine neue mit Versetzungen bestückte inkohärente Zwillingsgrenze aus (Farbwechsel beim Überschreiten der neuen Grenze Abb. A.19b „gekippt ACOM-STEM“). Zusätzlich zu dem Abknicken wurden Verbiegungen der Zwillingsebenen unterhalb der Eindrucks Spitze beobachtet (Abb. A.19a, c). In den vier stabilisierten und geschlossenen Proben lösten sich Zwillingsebenen teilweise auf (HRTEM-Bilder in Abb. A.19). Die Materialauswürfe um den Eindruck herum waren in den I-s-p- und I-g-p-Proben deutlich stärker ausgeprägt als in den I-s-n- und I-g-n-Proben. Besonders im I-s-n-Fall waren die Atome auf der Zwillingsebene abgeglitten, anstelle sich um den Eindruck aufzuhäufen (Abb. A.19a). Die Aufhäufungen in der 90° Ausrichtung (I-g-p) scheinen entlang der Zwillingsebenen zum Erliegen zu kommen bzw. Atome schieben sich entlang dieser nach oben, wie es in Abb. A.19d „gekippt DF-TEM“ links vom Eindruck zu erkennen ist.

A.2.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wurden neue Ag-Nano-Drähte mit $\langle 112 \rangle$ Kristallorientierung in Wachstumsrichtung vorgestellt, die entlang der Drahtachse parallele Zwillingsebenen aufwiesen. Zug- Biege- und Eindruck-Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss der Zwillinge auf die elastischen Eigenschaften zu untersuchen. Darüber hinaus wurden die plastischen und thermischen Eigenschaften der Ag-Drähte untersucht.

Da das E-Modul eine Materialeigenschaft ist, sollte kein Einfluss der Zwillinge zu sehen sein. Jedoch lag die Vermutung nahe, dass Zwillingsgrenzen, vergleichbar mit dem Einfluss einer Oberfläche, Zug- oder Druckspannungen an der Grenzfläche hervorrufen können, die bei kleinen Dimensionen das E-Modul beeinflussen. Nimmt die Oberfläche zu, erhöht sich das E-Modul wie Simulationen an Ag zeigten. Ma *et al.* berechneten für Ag bei 2 nm Drahtdurchmesser ein E-Modul von 123 GPa und bei verschwindendem Drahtdurchmesser 212 GPa [332]. Der Oberflächeneffekt selbst spielte bei den hier vorgestellten Drähten mit 100-1000 nm Durchmesser keine Rolle, da der Einfluss der Oberfläche sich erst ab ungefähr 90 nm bemerkbar macht [333]. Weitere Simulationen, die verschiedene Drahtgeometrien und Oberflächenstrukturen untersuchten, konnten keinen Einfluss der Geometrien auf das E-Modul feststellen [333].

Die gemessenen E-Module aller hier vorgestellten Methoden sind kleiner als der theoretische Wert mit 83,4 GPa für Ag-Einkristalle in $\langle 112 \rangle$ Orientierung (siehe Abschnitt A.2.5) (E-Modul von polykristallinem Ag: 82,5 GPa [334]).

Statistische und systematische Fehlerbetrachtungen in Abschnitt A.2.5 weisen auf die Herausforderungen der mechanischen Tests auf der Längenskala der Nano-Drähte hin. Der Interpretationsspielraum ist zu groß als dass eine abschließende Aussage zu dem Einfluss von Zwillingen auf das E-Modul abgeleitet werden kann. Andere Gruppen berichteten auch von großen statistischen Fehlerbalken des E-Moduls im Zuge von Messungen an Nano-Drähten [335, 336].

Andererseits liegen die Messungen zum E-Modul im Bereich von Messungen aus der Literatur: AFM-Biegeversuche an pentagonal verzwilligten Ag-Drähten mit Durchmessern von 22-35 nm ergaben ein E-Modul von 102 ± 23 GPa (Bulk: $E_{\langle 110 \rangle} = E_{\langle 112 \rangle} = 83,4$ GPa A.2.5) [336]. Einen Oberflächeneffekt konnten die Autoren nicht feststellen. Die Streuung der Werte ließ keine Zunahme des E-Moduls mit kleiner werdenden Durchmessern erkennen. Li *et al.* hingegen haben an verzwilligten Ag-Drähten mit einem Durchmesser von 42 nm ein E-Modul von 88 ± 5 GPa per Eindruckstest gemessen [328]. Der Vorteil ihrer Messungen lag darin, dass sie mit einem Nano-Eindruck-Gerät die Messungen vornahmen und ein AFM lediglich zur Abbildung der Drähte verwendeten. Trotz der geringeren Genauigkeit von AFM-Eindruckstests berichteten Lucas *et al.* eine gute Übereinstimmung von Simulation und AFM-Eindruckstests an pentagonal verzwilligten Ag-Drähten mit dem Durchmesser von 40 nm [337]. Jedoch führen diese Messungen auf ein E-Modul von ungefähr 42 GPa (aus den abgebildeten Kurven abgeschätzt). An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Annahmen hinter Sneddens Herleitungen zu Nano-Eindruckstests, die hier und auch in den soeben genannten Veröffentlichungen Anwendung fanden, bei

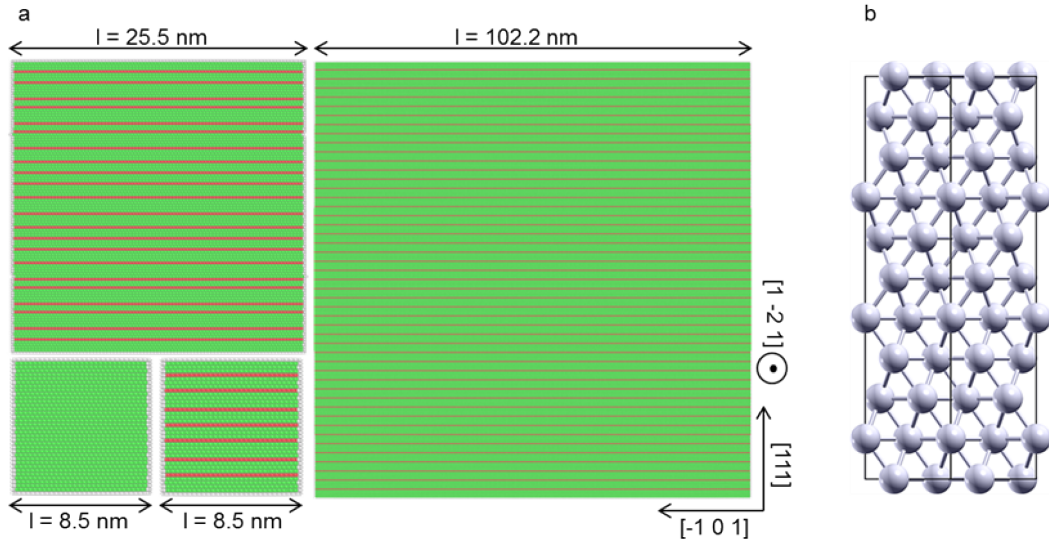


Abb. A.20.: a) Orthogonale Drähte mit einem Abstand der Zwillings Ebenen von 3, 4, 5 Atomlagen und 7, 22 und 47 Zwillings Ebenen, die zu 8,5 nm, 25,5 nm und 102,2 nm Drahtdurchmessern führten, wurden mit EAM simuliert. Die Papiernormale ist entlang der $\langle 112 \rangle$ Drahtachse. b) Verzwilligte Kristallstruktur mit der Papiernormalen entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung [339].

Tab. A.3.: E-Module aus den EAM-Simulationen und DFT-Berechnungen eines Einkristalls gegenüber einer verzwilligten Kristallstruktur entlang der $[112]$ Wachstumsrichtung.

Model	E $[112]$ ohne Zwillinge [Gpa]	E $[112]$ mit Zwillingen [Gpa]	Anzahl von Zwillingen	Drahtdurchmesser [nm]
EAM	82,6	81,8	7	8,5
EAM	83,4	82,6	22	25,5
EAM	83,7	83,3	47	102,2
DFT	79,2-79,7	79,8	2	—

Nano-Eindrücken verletzt werden [338]. Sneddon nahm an, dass die Probe unendlich ausgedehnt ist und nicht komprimierbar sowie der Eindruckkörper unendlich spitz ist [338].

Simulationen hingegen können zum Verständnis des Einflusses von Zwillingen auf das E-Modul beitragen, da sie unabhängig von Randbedingungen wie variierende Drahtdurchmesser, einer Oxidschicht oder imperfekte Messsysteme sind. Daher wurden von Tobias Klöffel *et al.* EAM-Simulationen und DFT-Berechnungen durchgeführt (Abb. A.20) [339, 340]. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.3 zusammengefasst. Beide Herangehensweisen zeigten keinen Einfluss der Zwillingsgrenzen auf das E-Modul der hier untersuchten Ag-Drähte mit Zwillings Ebenen parallel zur $\langle 112 \rangle$ Wachstumsrichtung. Simulationen in $\langle 110 \rangle$ Zugrichtung ergaben auch keinen Einfluss der Zwillings Ebenen auf das E-Modul.

Weniger fehleranfällig als die experimentelle Bestimmung des E-Moduls zeigte sich die Messung der Festigkeit. Sie war mit 500-700 MPa ungefähr 3-10 Mal höher als für Ag-Bulk mit 50-250 MPa [334, 342, 343]. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Messungen an Nano- bis Mikro-Drähten. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Zugfestigkeit mit kleiner werdenden Drahtdurchmessern ist, dass die Defektdichte mit dem Drahtdurchmesser proportional skaliert [336, 342, 344]. Hall-Petch angewendet auf den Abstand der Zwillings Ebenen liefert eine zweite mögliche Erklärung [249, 284].

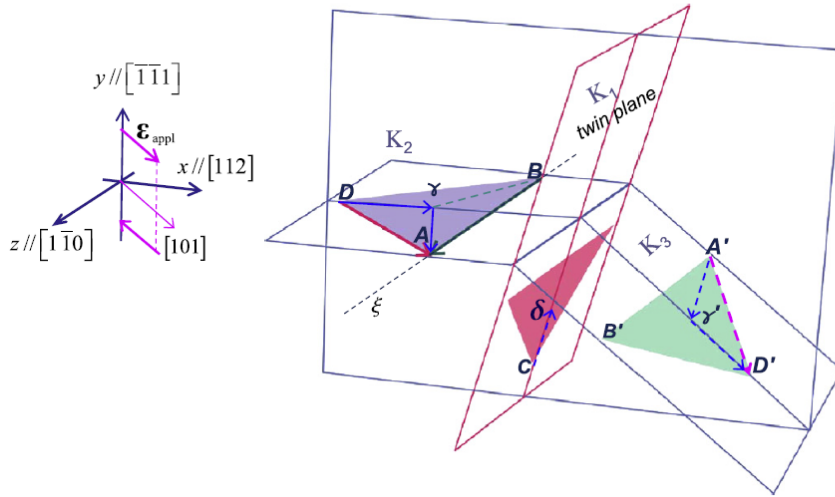


Abb. A.21.: Schematische Darstellung der Versetzungskonfigurationen an einer Zwillingsebene K_1 [341]. Die Scherspannung ϵ in der Scherebene (101) ist in dieser Darstellung der Motor für die Versetzung DA , die in Richtung Zwillingsebene wandert und z.B. als $A'D'$ auf der K_3 weitergleitet.

Mit den Eindrucksexperimenten wurde die plastische Verformung analysiert. Werden Versetzungen induziert und wandern diese zu den Zwillingsgrenzen, können verschiedene Versetzungsprozesse stattfinden. Abb. A.21 stellt die Situation schematisch dar. Eine mögliche Reaktion ist der komplette Transfer der Versetzung DA durch die Zwillingsgrenze. Es entsteht die Versetzung $A'D'$ und die Partialversetzung $C\gamma$ [341, 345]:

$$DA \rightarrow A'D' + C\gamma \quad (A.1)$$

$$\frac{1}{2}[101] = \frac{1}{2}[101]^T + \frac{1}{2}[\bar{1}12].$$

Jin *et al.* simulierten die Prozesse und gaben zwei Parameter R und R' an, die den Gitterwiderstand zur erneuten Nukleation von Partialversetzungen widerspiegelt [341]:

$$R = \frac{\gamma_{us} - \gamma_s}{\mu \cdot b_s} \text{ auf einer Gleitebene,}$$

$$R' = \frac{\gamma_{ut} - \gamma_s}{\mu \cdot b_s} \text{ auf einer Zwillingsebene.} \quad (A.2)$$

Dabei steht γ_s für die intrinsische Stapelfehlerenergie, die Energie, die zur Erzeugung eines Stapelfehlers aus einer Leerstellen-Agglomeration benötigt wird. γ_{us} steht für die instabile Stapelfehlerenergie. Sie beschreibt die Energiebarriere, die zur Erzeugung eines intrinsischen Stapelfehlers überwunden werden muss. γ_{ut} ist die instabile Zwillinge-Stapelfehlerenergie, die Energiebarriere, die zur Erzeugung eines Stapelfehlers auf einer bereits bestehenden Zwillingsebene überwunden werden muss. μ steht hier für das Schermodul $\mu = \frac{1}{3}(c_{11} - c_{12} + c_{44})$ (zur Definition der c -Konstanten siehe Anhang A.2.5) und $b_s = \frac{\sqrt{6}}{6}a_0$. Für Ag ergeben sich mit $\gamma_s = 16 \text{ mJ/m}^2$ [346], $\gamma_{us} = 91 \text{ mJ/m}^2$ [346], $\gamma_{ut} = 93 \text{ mJ/m}^2$ [346], $\mu = 25,5 \text{ GPa}$ [294] und $a_0 = 0.409 \text{ nm}$ [347] die Parameter $R = 0,0176$ und $R' = 0,0181$ und liegen damit in der Größenordnung von Cu [341]. Da beide Parameter etwa gleich sind, sollten beide Prozesse, der Transfer von Versetzungen durch die Zwillingsgrenze und die Relaxation entlang der Zwillingsebene, gleich wahrscheinlich sein.

Damit wird klar, dass die Krafrichtung in Bezug auf die Kristallorientierung (Schmid-Faktor) den Ausschlag der möglichen Deformationswege gab. Im 90° Fall (I-s-p, I-g-p) der Eindrucksexperimente begünstigte die Druckrichtung im Bezug auf die vertikalen Zwillingsebenen den Transfer der Versetzungen

durch die Zwillingsgrenzen. Das Abknicken erscheint sukzessiv mit der Zunahme der ins Material eingebrachten Spannungen erfolgt zu sein. Für den sukzessiven Prozess spricht der Vergleich der 50 μN und 70 μN Eindrücken („DF-TEM“ Abb. A.19b, d). Bei geringerer Kraft und im eingepackten Fall knickten lediglich wenige Ebenen ab, während bei größerer Kraft und im offenen Fall die Drahhälften auf ganzer Breite abknickten.

Hingegen sorgte die Ausrichtung des Gleitsystems im 0° Fall (I-s-n, I-g-n) der Eindruckexperimente mit hohem Schmid-Faktor dafür, dass die Relaxation hauptsächlich entlang der Zwillings Ebenen geschah. Mit der Beschränkung der Drähte durch die Pt-Abscheidung in den I-s-n- und I-c-n-Fällen konnte die eingebrachte Spannung nicht mehr komplett über den Gleitprozess aufgenommen werden. Dies ermöglichte die Transmission von einigen Versetzungen durch die Zwillings Ebenen. Als Ergebnis wurden einige teilweise aufgelösten Zwillingsgrenzen tiefer im Material beobachtet. Mit weiterem Einschluss der Drähte häufte sich schließlich Material um den Eindruck auf.

Das Abknicken scheint unabhängig von der Beschränkung zu sein, da kein anderes Gleitsystem aktiviert werden kann. Im I-s-p-Fall scheint die eingebrachte Spannung ausreichend gewesen zu sein, dass sich eine inkohärente Zwillings Ebene ausbildete. Dies wurde in den ACOM-STEM-Bildern, anhand der im Vergleich zu dem unverformten Bereich gleichen aber alternierenden Orientierungen, im abgeknickten Bereich beobachtet (Abb. A.19 „ACOM-STEM gekippt“).

Heizexperimente ergaben eine Stabilität der Zwillingsgrenzen bis zum Schmelzpunkt. Somit zeigt sich, dass die A-B-A gestapelte Grenzschicht mindestens genauso stabil ist wie die A-B-C Schichtfolge im übrigen Teil des Materials. Die größere thermische Stabilität von Zwillingsgrenzen gegenüber Großwinkelgrenzen wurde bereits gezeigt [348]. Allerdings wurde bei 5-fach verzwilligten Pt-Drähten eine geringere thermische Stabilität gegenüber nicht verzwilligten Pt-Drähten beobachtet [349]. Dies lag vermutlich eher an den materialinhärenten Spannungen auf Grund der fünf im Winkel nicht exakt aufeinander passenden Zwillings Ebenen als an den Zwillings Ebenen selbst. Für eine Fe-Mn-Legierung wurde argumentiert, dass die Stabilität der kfz- gegenüber der hexagonal dichtesten Kugelpackung von der Stapelfehlerenergie abhängig ist und sich entsprechend umkehren kann [350]. In Nano-Partikel konnte der Wechsel zwischen Zwillingsentstehung- und auflösung kurz vor dem Schmelzen beobachtet werden [351]. Es wurde argumentiert, dass die Morphologieänderungen durch einen kooperativen Gleit-Versetzungsmechanismus, wie in Abb. 6.60 näher beschrieben, entstehen kann [276]. Ein Phasenübergang oder das Auflösen von Zwillingsgrenzen wurde nicht beobachtet, und spielt vermutlich erst bei Nano-Partikeln von wenigen Nanometern eine Rolle.

Die neu entwickelten Biegemethoden können auf andere Materialien übertragen werden. Die FIB-AFM-Methode sowie die PTP-Methode ist eine Alternative zur AFM-Methode [191, 193, 310] und hat den Vorteil, dass die Verformung live mitverfolgt werden kann. Die PTP-Methode eröffnet neue Möglichkeiten für den Einsatz des Picoindenters und erlaubt bei ausreichend dünnen Proben die Mitverfolgung der Deformation auf atomarer Ebene im TEM. Weiterhin bietet die neue FIB-AFM-Methode, die im Anhang A.2.3 vorgestellt wird, die Möglichkeit einer anschließenden FIB-Präparation für TEM-Untersuchungen ohne Wechsel des Mikroskops.

A.2.5 Berechnungen

E-Modul

Die Beziehung A.11 zur Berechnung des E-Moduls aus der Spannung und Dehnung gilt lediglich für isotrope Materialien. Im Fall von Silber, das anisotrop ist, muss mit dem Elastizitätstensor C_{ijkl} , Spannungstensor σ_{ij} und Dehnungstensor ϵ_{kl} gerechnet werden [294]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{A.3})$$

Für den Elastizitätstensor 4. Grades ergeben sich 81 Komponenten, die sich unter Beachtung von Symmetrien für kubische Kristalle auf 3 unabhängige Komponenten in der Matrix Darstellung c_{11} , c_{12} und c_{44} reduzieren [294]. Das richtungsabhängige E-Modul berechnet sich durch:

$$\text{Nachgiebigkeitskomponenten:} \quad s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (\text{A.4})$$

$$s_{12} = \frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

Winkelbeziehung:

$$\alpha_{hkl} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.5})$$

$$\beta_{hkl} = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\gamma_{hkl} = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

E-Modul:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44})(\alpha^2 \beta^2 + \alpha^2 \gamma^2 + \beta^2 \gamma^2) \quad (\text{A.6})$$

Für das anisotrope Ag ist $c_{11} = 122,2$ GPa, $c_{12} = 91,8$ GPa und $c_{44} = 46,1$ GPa [294]. Damit ergeben sich folgende hkl abhängige E-Module:

$$E_{<100>} = 43,4 \text{ GPa} \quad (\text{A.7})$$

$$E_{<110>} = 83,4 \text{ GPa} \quad (\text{A.8})$$

$$E_{<111>} = 120,2 \text{ GPa} \quad (\text{A.9})$$

$$E_{<112>} = 83,4 \text{ GPa} \quad (\text{A.10})$$

Systematischer Fehler auf den Zugversuch

Der systematische Fehler auf den Zugversuch, ausgehend von

$$E_{\text{Zug}} = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F L_0}{A \Delta L} \quad (\text{A.11})$$

mit σ der Spannung und ϵ der Dehnung, ist:

$$\Delta E_{\text{Zug}}(\text{syst}) = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)^2 \Delta D^2 + \frac{\partial E}{\partial A} \Delta A^2} = \sqrt{\left(\frac{L}{A}\right)^2 \Delta D^2 + \frac{E}{A} \Delta A^2}. \quad (\text{A.12})$$

Dabei ist A die Querschnittsfläche der Drahtscheibe und ΔD der Fehler auf die Federkonstante des PTP-Chips. Im Fall der PTP-Methode wurde die Federkonstante zweimal bestimmt und die Variation davon als Fehler fortgepflanzt.

Berechnungen zum E-Modul im Biegeexperiment

Das E-Modul aus dem Biegeversuch ist berechnet über:

$$E_{\text{Biegung}} = \frac{F}{s} \frac{L^3}{I_{yy}} \tau. \quad (\text{A.13})$$

Dabei ist L die Länge der Lücke, über die der Draht gelegt wurde, F die Kraft, s die Auslenkung der Drahtverbiegung am Haken und I_{yy} das Trägheitsmoment in Biegerichtung. Bei τ handelt es sich um eine Konstante, die aus geometrischen Überlegungen des Biegeversuchs herrührt. Es fließen die Position des Hakens, der den Draht verbiegt sowie die Art der Fixierung des Drahtes in τ mit ein. Bei der FIB-AFM-Methode wurden entweder die Enden des Drahtes auf der U-Aussparung oder der Draht am Haken alleine fixiert. Im Falle des Picoindenter-PTP-Biegeversuchs waren die Enden auf der U-Aussparung sowie die Mitte am Haken mit Pt fixiert. Über die Kräftefreistellung und den Superpositionsansatz lässt sich τ berechnen [352]. Sind z.B. in einem Biegeexperiment die Enden fixiert und die Kraft F_0 , die den Balken verbiegt, mittig zwischen den Endenfixierungen $x = L/2$ eingebracht, stellt sich das freigestellte Kräftefeld wie folgt dar: Die Kraft F_0 greift mittig an einem Draht mit der Länge L an, der an einem Ende fixiert ist. Der Kraft F_0 entgegen wirken am losen Ende die Gegenkraft F_A und das Drehmoment M_A . Somit werden die Kräfte F_0 und F_A sowie das Drehmoment M_A superpositioniert:

$$s_1(x) = \frac{F_A x^2}{6E I_{yy}} (3L - x) - \frac{M_A x^2}{2E I_{yy}} - \frac{F_0 x^2}{6E I_{yy}} \left(\frac{3}{2}L - x \right) \quad \text{für } 0 \leq x \leq \frac{L}{2} \quad (\text{A.14})$$

$$s_2(x) = \frac{F_A x^2}{6E I_{yy}} (3L - x) - \frac{M_A x^2}{2E I_{yy}} - \frac{F_0 \left(\frac{L}{2} \right)^2}{6E I_{yy}} \left(3x - \frac{L}{2} \right) \quad \text{für } x \geq \frac{L}{2}. \quad (\text{A.15})$$

Unter den Annahmen von

$$\begin{aligned} s_1(0) &= 0 & s_2(L) &= 0 & s_1\left(\frac{L}{2}\right) &= s_2\left(\frac{L}{2}\right) = s_{\max} \\ s'_1(0) &= 0 & s'_2(L) &= 0 & s'_1\left(\frac{L}{2}\right) &= s'_2\left(\frac{L}{2}\right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

ergibt sich τ zu $\frac{1}{192}$.

Das Trägheitsmoment I_{yy} wurde im FIB-AFM-Fall aus dem Aufsicht-Radius bestimmt durch:

$$I_{yy}(\text{Kreis}) = \frac{\pi}{4} R^4. \quad (\text{A.17})$$

Im PTP-Fall ist die Scheiben-Querschnittsfläche mit einer Ellipse angenähert worden. Das Flächenträgheitsmoment ergibt sich über die Ellipsenradien R_1 und R_2 mit:

$$I_{yy}(\text{Ellipse}) = \frac{\pi}{4} R_1 \cdot R_2^3. \quad (\text{A.18})$$

Der systematische Fehler im PTP-Fall berechnet sich über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung unter der Annahme von einem 10% Fehler auf die Federkonstante D des PTPs und des statistischen Fehlers auf der Trägheitsmomentbestimmung ΔI von jeweils zwei Querschnitten pro Experiment:

$$\Delta E_{\text{Biegung}}(\text{syst}) = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial D} \right)^2 \Delta D^2 + \frac{\partial E}{\partial I} \Delta I^2} = \sqrt{\left(\frac{L^3}{I_{yy}} \tau \right)^2 \Delta D^2 + \frac{E}{I} \Delta I^2}. \quad (\text{A.19})$$

Der Fehler auf der Federkonstante hatte den größten Einfluss in der Fehlerfortpflanzung. 10% erscheinen eine sinnvolle Abschätzung basierend auf Mehrfachmessungen in anderen Experimenten.

Zur quantitativen Auswertung der Eindruckexperimente muss der Parameter „Auslenkungssensitivität“ kalibriert werden, da dieser entscheidenden Einfluss auf die Form der Kraft-Tiefe-Kurve hat. Nach der Beschreibung des Geräteherstellers (Bruker) reicht es aus, die Auslenkungssensitivität auf einem Saphirsubstrat durchzuführen. Die so gemessenen Eindruckkurven waren offensichtlich falsch. Damit stellte sich diese Vorgehensweise als nicht ausreichend heraus. Bruker empfahl im Gespräch „durch Manipulation des Wertes der Auslenkungssensitivität, die Form der Kurve zu tunen“. Weiterhin bemerkte Bruker [E-Mail-Kommunikation zwischen Bruker und Autor]:

Den korrekten Wert für die Auslenkungssensitivität zu messen ist nicht trivial, da sich auch die Referenzprobe, üblicherweise Saphir, bei der Messung deformiert. [...] Die quantitative Auswertung von Cantilever-Indentation ist meines Wissens ein sehr komplexes Problem mit vielen zu korrigierenden Störeffekten.

Hauptproblem: Die Eindringtiefe kann nicht direkt gemessen werden, sie muss aus dem z-Vorschub unter Abzug der Cantileverauslenkung [...] berechnet werden.

Ich bin bislang eigentlich davon ausgegangen, dass das niemand macht, eben weil es zu komplex ist bzw. nur mit erheblichem Aufwand einigermaßen genau zu machen ist.

Der Haupttrick bei einem richtigen Nanoindenter ist ja gerade, dass die Tiefenmessung und die Kraftmessung unabhängig voneinander sind. Genau das ist bei Cantileverindentation aber nicht der Fall, hier sind Kraftmessung und Tiefenmessung miteinander verquickt, und genau das ist das Problem.

Um dem Mehraufwand für die quantitative Messung gerecht zu werden, wurde die Kraft-Tiefe-Kurve eines Eindrucks auf polykristallinem Gold für verschiedene Auslenkungssensitivitäten AS ausgegeben und das E-Modul ausgewertet. Die E-Modul-Auslenkungssensitivitäts-Kurve folgt einem Tangensverlauf (Abb. A.22). Aus dem Tangensfit:

$$E = B \tan\left(\frac{AS - \sigma}{\sigma} \pi - \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A.20})$$

mit den beiden Konstanten B sowie σ und dem Soll-E-Modul für Au (78 GPa [353]) konnte so die Auslenkungssensitivität eingestellt werden (171,73 nm/V anstelle 185,2 nm/V nach der Messung auf Saphir), die anschließend bei allen Eindruckskurven der Drahtproben Anwendung fand.

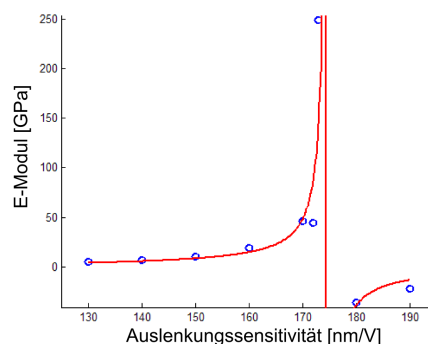


Abb. A.22.: Berechnetes E-Modul von einem Eindrucktest in Au aufgetragen gegenüber der Auslenkungssensitivität. Über die Tangens-Ausgleichskurve konnte die Auslenkungssensitivität, berechnet werden, die auf das Referenz-E-Modul von Au führt und bei allen Drahteindrücken angewendet wurde.

Zur Berechnung des E-Moduls aus den Eindruckkurven wurden folgende Formeln verwendet [354]:

$$\text{Härte:} \quad H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (\text{A.21})$$

$$\text{Kontaktfläche:} \quad A_c = \sum_{n=0}^8 C_n h_c^{2-n} = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (\text{A.22})$$

$$\text{Tiefe bei Kontakt:} \quad h_c = h_{\max} - h_{\text{el}} = h_{\max} - \gamma \frac{F_{\max}}{S} \quad (\text{A.23})$$

$$\text{Steifigkeit:} \quad S = \frac{\partial F}{\partial h} = 2\beta E_{\text{eff}} \left(\frac{A_c}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned} \text{E-Modul:} \quad \frac{1}{E_{\text{eff}}} &= \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \\ \Rightarrow E &= \frac{1-\nu^2}{\frac{2\beta}{S} \left(\frac{A_c}{\pi} \right)^{1/2} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Die verwendeten Konstanten sind: $C_0 = 2,598$ [355]; $\gamma = 0,75$ [354,356]; $\beta = 1,034$ [354]; $\nu_{\text{Ag}} = 0.37$; $\nu_{\text{Diamant}} = 0,07$ [354]; $E_{\text{Diamant}} = 1141$ GPa [354]; für die Würfelspitze des AFM-Federbalkens aus Diamant.

Der systematische Fehler auf das E-Modul wird hauptsächlich durch die Kalibrierung der Auslenkungssensitivität bestimmt. Daher wurden z.B. die Ungenauigkeiten durch die nicht perfekte Würfelspitze des Eindringkörpers und die damit verbundene fehlerbehaftete Kontaktfläche vernachlässigt. Da die Auslenkungssensitivität wiederum einen systematischen ΔAS_{sys} und statistischen Fehler ΔAS_{sta} hat, berechnet sich der Fehler über die Größtfehlerabschätzung:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Eindruck}}(\text{sys}) &= \left| \frac{\partial E}{\partial AS} \right| \Delta AS_{\text{sta}} + \left| \frac{\partial E}{\partial AS} \right| \Delta AS_{\text{sys}} \\ &\stackrel{\text{A.20}}{=} \left| \frac{B\pi}{\sigma} \frac{1}{\cos\left(\frac{AS-\sigma}{\sigma}\pi - \frac{\pi}{2}\right)^2} \right| \Delta AS_{\text{sta}} + \left| \frac{B\pi}{\sigma} \frac{1}{\cos\left(\frac{AS-\sigma}{\sigma}\pi - \frac{\pi}{2}\right)^2} \right| \Delta AS_{\text{sys}}. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Zur Berechnung des statistischen Fehlers auf die Auslenkungssensitivität wurde ein Fehler von $\Delta E_{\text{Au}} = 0,5$ GPa auf das Gold-Referenz-E-Modul [353, 357] und $\Delta B = 0,025$ GPa ($\sim 0,6\%$), sowie $\Delta\sigma = 0,025$ nm/V ($\sim 0,01\%$) für die Genauigkeit des Tangensfits angenommen. In diesem Fall genügt die Gaußsche Fehlerfortpflanzung:

$$\begin{aligned} \Delta AS_{\text{sys}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial AS}{\partial E_{\text{Au}}} \right)^2 \Delta E_{\text{Au}}^2 + \left(\frac{\partial AS}{\partial B} \right)^2 \Delta B^2 + \left(\frac{\partial AS}{\partial \sigma} \right)^2 \Delta \sigma^2} \\ \frac{\partial AS}{\partial E} &\stackrel{\text{A.20}}{=} \frac{\sigma}{\pi B} \frac{1}{1 + \left(\frac{E}{B} \right)^2} \\ \frac{\partial AS}{\partial B} &\stackrel{\text{A.20}}{=} - \frac{\sigma E}{\pi B^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{E}{B} \right)^2} \\ \frac{\partial AS}{\partial \sigma} &\stackrel{\text{A.20}}{=} \frac{1}{\pi} \left(\tan^{-1} \left(\frac{E}{B} \right) + \frac{\pi}{2} \right) + 1. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Die Konstanten für den Tangensfit wurden entsprechend aus den Au-oder Ag-Draht-Eindrücken genommen.



A.3 Makros

A.3.1 Auswerteroutine von ACOM-TEM-Daten

Die open-source Software Mtex basierend auf Matlab wurde in den Versionen 3.1 bis 3.4 zur Auswertung von ACOM-TEM Orientierungsdaten verwendet [187,204]. Die erste Version hatte noch keine eingebaute Möglichkeit, Zwillingskristallite zu einem Korn zu vereinigen. Mit der aktuellsten Version ist dies möglich. Somit sind einige der ursprünglich hier in der Arbeit programmierten Codes unnötig geworden. Die folgende Liste gibt einen Überblick der Erweiterungen zu Mtex bzw. wie Mtex zur Datenauswertung von Orientierungskarten eingesetzt wurde:

- Zum Vergleich der Qualität von Orientierungskarten, die mit verschiedenen Parametern erstellt wurde, summiert ein Code alle Kreuzkorrelationsindizes, Zuverlässigkeitszahlen sowie das Produkt aus beiden auf und gibt alle drei Werte in einer Textdatei für eine Liste von Orientierungskarten aus (ACOM-bank-compare.m).
- Md-Filter: Glättet die ACOM-STEM-Rohdaten unter Berücksichtigung der Nachbapixel (MinDist-Filter.m) (siehe Abschnitt 3.3).
- Uneindeutigkeitsfilter (ambiguity-Filter): Überprüft die Kristallite auf Uneindeutigkeit und dreht dann entsprechend die betroffenen Kristallite (AmbiguityFilter.m, checkAmbiguity.m) (siehe Abschnitt 3.4). Dieser Code benötigt bis zur Version Mtex 3.4.1 noch „findNeighbors.m“, das nach den Nachbarn eines Kristallites sucht. Die Vorlage dazu kommt von Florian Bachmann. Die Nachbarsuche ist in Mtex 3.4.1 eingebaut, findet aber in der Mtex 3.4.1 Version nicht alle Nachbarn zuverlässig.
- Eine Routine, die während des Durchlaufs unter anderem Histogramme zu Korngröße, Missorientierung zwischen Körnern und Texturanalysen ausgibt (grain-evaluation-loop.m, grain-evaluation-loopfill.m, grain-evaluation-analysis.m, grain-tracking.m). Die Routine ist auf die *.ang-Dateien, die von ASTAR (Nanomegas) erzeugt werden, angepasst und greift auf die Werkzeugkiste von Mtex zurück. Bestandteile der Routine sind:
 - Filter vor oder nach der Kornerkennung: Der Benutzer kann entscheiden, ob einzelne Pixel oder Körner nach der Kornerkennung aus den Orientierungskarten gefiltert werden sollen. Filterkriterien sind die Kreuzkorrelationsindizes, die Zuverlässigkeitszahlen und/oder Zwillingsrauschen. Ein weiterer Filtertrick von Mtex ist, dass die korngefilterten Daten ein zweites Mal zur Kornerkennung herangezogen werden. Damit werden leere Bereiche der Orientierungskarten gefüllt. Dieser Trick erzeugt schöne Kornkarten, ist jedoch mit Vorsicht zu verwenden, da die leeren Bereiche keine Informationen enthalten, die zum Füllen Verwendung finden⁴.
 - Seit der Mtex version 3.3.1 kann Mtex Kristallite, die z.B. von Zwillingsgrenzen getrennt sind, zu Körnern zusammenfassen. Die Auswerteroutine gibt Statistiken über Anzahl von Zwillingskristalliten und unverzwilligten bzw. verzwilligten Körnern aus und setzt diese ins Verhältnis, z.B. mit der Anzahl der Körner (verzwilligte plus unverzwilligte Körner) oder mit der Fläche. Weiterhin werden für die Kristallite sowie für die Körner separat Histogramme und andere Diagramme erzeugt.
 - Die erkannten Kristallite werden mit Ellipsen angenähert (plotGrainEllipse.m). Dabei wird nicht auf das Mtex-Ellipsenkommando zurückgegriffen, sondern auf „ellipsenfit.m“ von Halif und Flusser [205], da der Mtex-Code zwar schneller ist, jedoch bei gestreckten Kristalliten zu

⁴ Eine zweite Kornerkennung zum Füllen von leeren Bereichen in den Orientierungskarten, die nach dem Kristallit- und Kornfiltern entstanden sind, wurde in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

runden Ellipsen annähert im Vergleich zum „ellipsenfit.m“. Die Flächen der Ellipsen werden den Flächen der Kristallite bzw. Körnern angepasst. Aus den Ellipsen wird eine Korngrößenanalyse in Abhängigkeit der Probenorientierung durchgeführt. Dazu werden die Radien aller Kristallitellipsen (Kornellipsen) in einer Probenrichtung gemittelt, für zahlreiche Probenrichtungen innerhalb der 360° wiederholt und in einem Polardiagramm dargestellt. Die richtungsabhängige Kristall-/Korngröße wird wiederum mit einer übergeordneten Ellipse angenähert, um die Vorzugsrichtung bzw. Hauptachsen zu bestimmen. Entlang der Vorzugsrichtung der Kristall-/Korngröße z.B. nach einem Deformationsexperiment wird ein anzahl- und flächengemittelttes Kristall-/Korngrößenhistogramm ausgegeben.

- Texturplot: Die Orientierungsdichte für bestimmte Orientierungen wird für 360° berechnet und in einem Polardiagramm dargestellt.
 - „Debye-Scherer-ACOM“: Dieser Code filtert Kristallite einer spezifischen Orientierung entlang einer bestimmten Probenrichtung in der Aufsicht heraus, bestimmt deren Größe, wiederholt dies für 360° und stellt das Ergebnis in einem Polardiagramm dar.
 - Schmid-Faktor-Analyse: Dieser Code greift auf „schmidFactor.m“ von M. Fried zurück und gibt die Schmid-Faktoren als Farbschema auf den Kristalliten aus. Bis zur Mtex Version 3.4.1 war die Mtex-Schmid-Faktor-Analyse fehlerhaft.
- „txt2mrc.m“ und „mrc2txt.m“ Export: Um Orientierungskarten, die von ein und demselben Probenbereich während z.B. eines Deformationsexperiments zu verschiedenen Dehnungen aufgenommen wurden, gegeneinander auszurichten, kam IMOD zum Einsatz [203]. Für die Konvertierung von *.ang-Dateien von ASTAR zum *.mrc-Format, das IMOD benötigt, wurden die Export- und Import Codes von Ref. [358] so adaptiert, dass alle Informationen aus einer *.ang-Datei wie z.B. die Eulerwinkel in separate *.mrc-Dateien geschrieben bzw. nach der Ausrichtung der einzelnen *.mrc-Dateien, diese wieder zu einer *.ang-Datei zusammengefügt wurden.
 - Orientierungskarten-Vergleich: Nach der Ausrichtung von Orientierungskarten eines z.B. Deformationsexperiments werden verschiedene Parameter dieser gegen die Kartennummer aufgetragen. Weiterhin hat der Benutzer die Möglichkeit einzelne Kristallite, die in allen ausgerichteten Orientierungskarten sichtbar sind, zu markieren. Die markierten Kristallite werden anschließend zur Einzelkristallitenauswertung herangezogen. Diese umfasst unter anderem die Kristall-/Korngröße, die Zwillingsanzahl und die Kristallitrotation. Die Kristallitrotation ist immer auf den Ausgangszustand bezogen und wird entweder als Kristallitrotation gegen die Kartennummer dargestellt oder farbig entweder als Absolutwerte oder als Rotationsvektoren auf den Kristallitkarten abgebildet.
 - Vor der Ausgabe der Kristallitrotationskarten werden jeweils die nachverfolgten Kristallite auf Uneindeutigkeit innerhalb des Kartenstapels geprüft. Die Prüfung erfolgt mit der vorherigen Orientierungskarte und dreht die Uneindeutigkeitskristallite in Bezug auf den Ausgangszustand.

A.3.2 Berechnung der Dehnung eines *in-situ* Zugexperimentes

Zur Darstellung der Dehnung, die die Probe erfahren hat, ist es möglich, Live-Bilder der Probenverformung auszuwerten. Dazu müssen die einzelnen Bilder, eventuell aus einem Video extrahiert, gegeneinander ausgerichtet und markante Merkmale durch die ganze Deformationsbilderserie nachverfolgt werden. Dies ermöglicht das „digital image correlation and tracking“-Programm (DICT), das auf Matlab basiert [296]. Die Ausgabe nach der Nachverfolgung ist die Auslenkung einzelner markierter Punkte in Pixel für das jeweilige Bild im Verhältnis zum Ausgangsbild. Oftmals ändert sich der Kontrast um den Messpunkt, so dass die Nachverfolgung fehlerhaft ist und ein Filtern der Daten notwendig wird. Es wurden zwei Filter programmiert, um den Filtervorgang auf die in dieser Arbeit verwendeten Daten anzupassen und teilweise zu automatisieren.

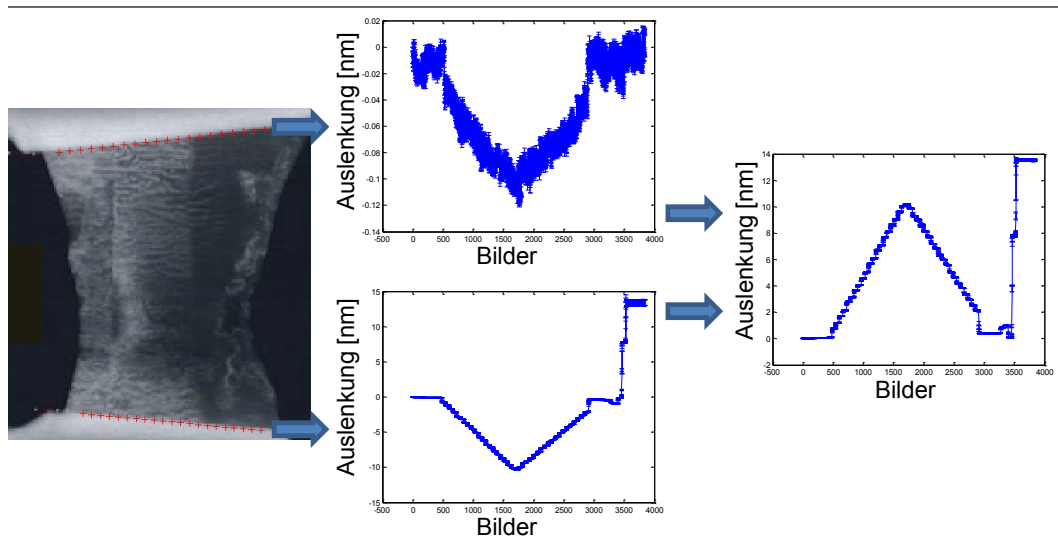


Abb. A.23.: Verwendung des DICT-Programms zur Berechnung der Auslenkung aus Live-Bilddaten, die während eines Deformationsexperiments aufgenommen wurden. Messpunkte (rot) werden auf zwei Kanten, die die Probe begrenzen, gesetzt. DICT gibt anschließend die Auslenkung der Messpunkte pro Bild in Bezug auf den Ausgangszustand aus. Die Subtraktion der Auslenkungen beider Kanten (Bilder in der Mitte: Mittelwert mit Standardabweichung) ergibt die relative Auslenkung, die die Probe während der Deformation erfuhr (rechtes Bild).

Abb. A.23 und A.24 zeigen die prinzipielle Vorgehensweise der Dehnungsberechnung. Auf zwei markanten Kanten, die die Probe limitieren, werden Markierungen gesetzt, die durch die Zugserie nachverfolgt werden. Daraus ergeben sich für beide Kanten Auslenkungen in allen Bildern eines Zugverlaufs. Diese Auslenkungen beider Kanten voneinander abgezogen, liefert die relative Auslenkung der Probe in Pixel gegenüber der Bilderserie, die mit dem Kraft-Zeit-Diagramm korreliert werden muss (Abb. A.23). Je nach Probe genügt es nicht, lediglich die Befestigungspunkte der Probe nachzuverfolgen. Zum Beispiel müssen bei der Verwendung der PTP-Chips die Kanten der PTP-Probeaufnahme sowie markante Begrenzungen der Probe selbst mit dem DICT-Prozess nachverfolgt werden. Die Auswertung der PTP-Kanten liefern die Auslenkungen, die benötigt werden, um die PTP-Federkraft von der Gesamtkraft abziehen zu können.

Aus den hier verwendeten Daten war die Anfangs- und Endzeit der Messserie bekannt sowie, dass die Zeit mit den Bildern linear zunimmt. Daraus konnte eine gemeinsame Basis aus Kraft-Zeit und Auslenkung-Bilder gefunden werden: „neue Basis“ = Zeiteinträge (Kraft) · Bilder (Auslenkung). Die Daten beider Diagramme wurden so mit weiteren Messpunkten versehen (upsampling), damit über die neue Basis Kraft gegen Auslenkung aufgetragen werden konnte. Zuvor wurde von der gemeinsamen Basis jeder x-te Messpunkt aus dem Kraft-Basis- und Auslenkung-Basis-Diagramm extrahiert (downsampling), um die Rechenzeit zu reduzieren. Von dem Kraft-Auslenkungs-Diagramm kann weiterhin je nach Experiment entweder die Federkonstante von z.B. dem PTP-Chip abgezogen ($F_{\text{gemessen}} = F_{\text{PTP}} + F_{\text{Probe}}$), oder über die Probenfläche und der -Ausgangslänge das Spannungs-Dehnungsdiagramm berechnet werden (Abb. A.24).

Im DICT-Prozess verloren je nach Qualität der Bilder einige Markierungspunkte ihre Position. Diese galt es auszusortieren. Eine Möglichkeit, die DICT-Daten zu filtern, ist die Limitierung der Differenz zwischen den Messpunkten der Bilderserie. Abb. A.25 zeigt dazu das Vorgehen. Ausgehend von DICT-Messpunkten wurden z.B. zwischen dem Messpunkt aus dem Bild x_i, y_i und dem vorangegangenen Bild x_{i-1}, y_{i-1} eine Abweichung in x-Richtung von $|x_i - x_{i-1}| / x_1 100 < 2$ zugelassen (Entsprechendes für die y-Richtung) und bei Nichterfüllung die Messpunkte der Bilderserie entfernt.

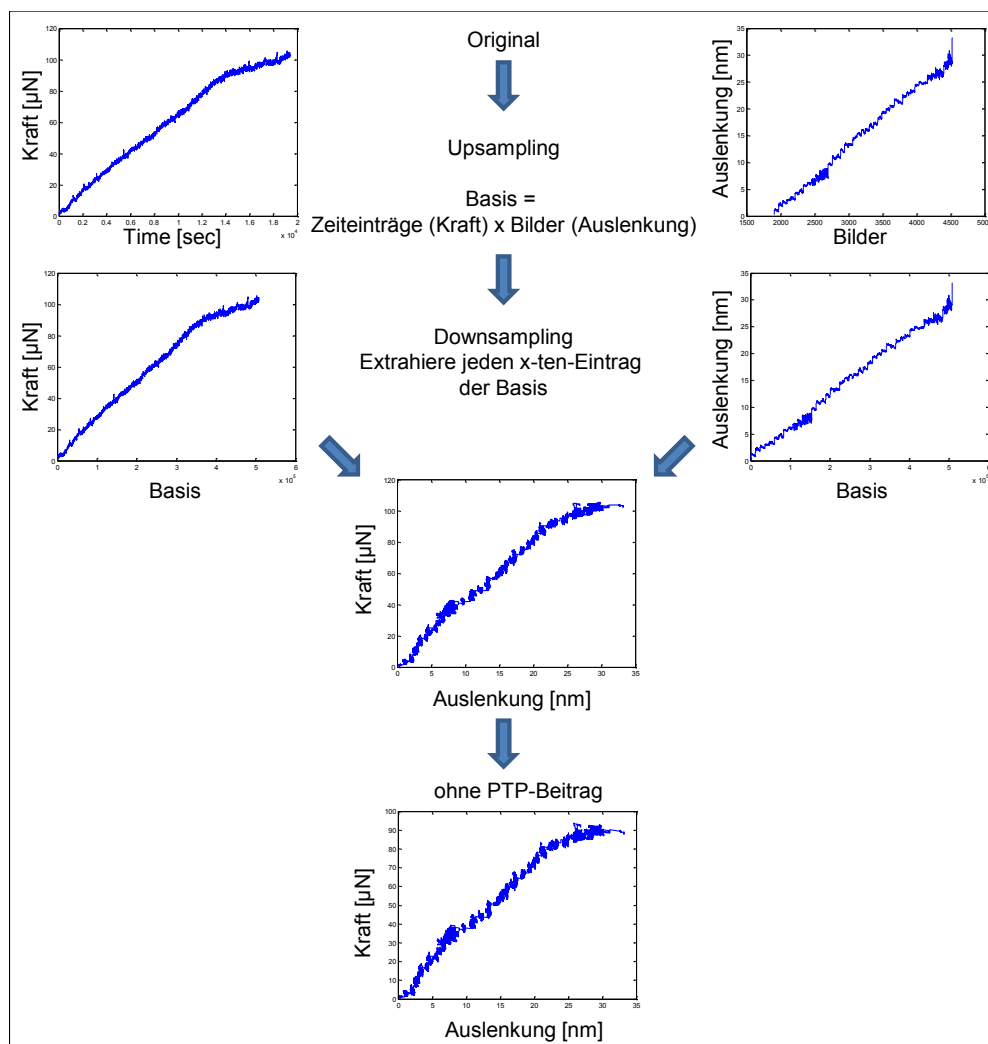


Abb. A.24.: Vom Kraft-Zeit- und Auslenkung-Bilder-Diagramm zum Kraft-Auslenkungs-Diagramm.

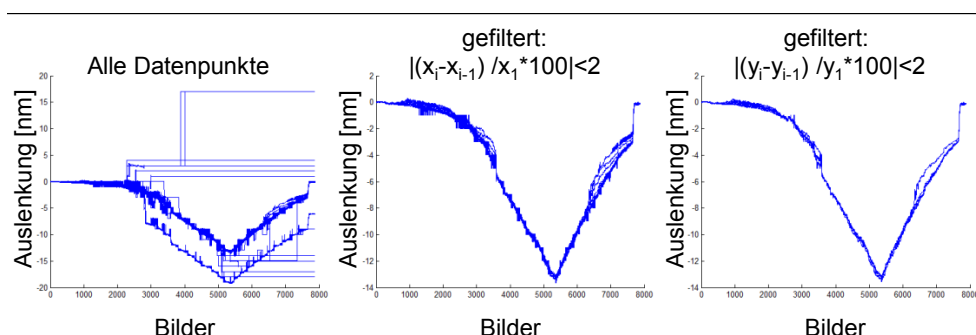


Abb. A.25.: Filteroptionen für Messpunkte aus der DICT-Prozedur (Abb. A.23, A.24). Die Abweichung von Markierungspositionen zwischen Bild_i und dem vorangegangenen Bild_{i-1} in x-Richtung und y-Richtung darf nur einen bestimmten Schwellwert annehmen. Bei Überschreitung wird die Messkurve entfernt.

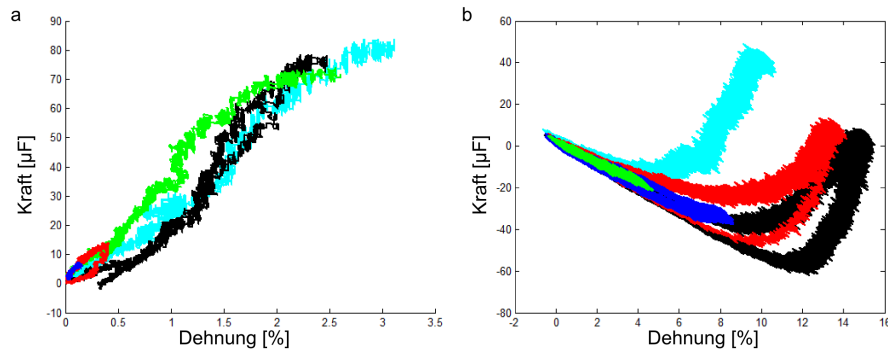


Abb. A.26.: Kraft-Dehnungskurve nach DICT an μ p-STEM-Bildern (a) und von Rohdaten des TEM-Picoindenter (Hysitron) (b).

Allerdings war dieser Ansatz nicht immer zielführend, weshalb eine weitere Möglichkeit des Filterns in einem Code umgesetzt wurde, der weniger automatisiert war. Dazu muss der Benutzer in dem Auslenkungs-Bild-Diagramm zwei gegenüberliegende Ecken eines Rechtecks bestimmen. Alle Datenkurven, die das Rechteck durchkreuzten, wurden daraufhin entfernt. Der Vorteil war die absolute Kontrolle über die Datenselektion, der Nachteil der erhöhte Zeitaufwand durch mehrfache Filteriterationen. Das Ergebnis eines solchen Filterprozesses ist in Abb. A.26 zu sehen. Die Kraft-Dehnungskurven aus einem Zugexperiment an Cu (Abschnitt 7) ausgewertet mit der DICT-Methode wurde gegenüber den Originalkurven vom TEM-Picoindenter (Hysitron) gestellt. Die Gegenüberstellung zeigt deutlich das Messproblem des Picoindenter und die Möglichkeiten von DICT auf. Beim Picoindenter wird die Auslenkung lediglich in der Messspitze jedoch nicht direkt an der Probe gemessen. Relaxationen im Hinterbau des Eindringkörpers werden so nicht registriert und es kommt zu den dargestellten Kurvenverläufen, die nicht zwingend gleich sind mit der Auslenkung an der Probe (siehe auch Abschnitt A.1.3).

A.4 Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Model
TEM	FEI	Titan 80-300
	Auflösung	0,08 nm TEM 0,14 nm STEM
	Techniken	0,7 eV EELS BF-TEM, abber. cor. HRTEM, HAADF-STEM, HRSTEM, EFTEM, EELS, EDX, Electron diffraction, Lorentz imaging, (S)TEM tomography, Low-dose techniques, Cryo imaging
TEM	FEI	Tecnai F20 ST
ACOM-TEM	Nanomegas	ASTAR system
TEM-Zughalter	Hysitron	Picoindenter PI95
TEM-Zughalter	Gatan	654
TEM-Heizhalter	Gatan	652
FIB	FEI	Strata 400S DualBeam FIB
XRD	Bruker	D 8 Discover diffractometer
Synchrotron	Material Science Beamline of the Swiss Light Source	
AFM	Bruker	Dimension ICON mit „Nanoscope V“-Controller und Federbalken vom Typ „PDNISP“
Ionenmühle	Gatan	Precision Ion Polishing System
Ionenmühle	Fishione	Model 1040
Elektropolierer	Struers	Tenupol-5
	ThermoHaake	C25P+Phoenix
Polierscheiben	Struers	RotoPol-21
Grubenschleifer	Gatan	Model 656
Sputterkammer	Eigenbau	
Kohle-Beschichter	Cressington	carbon coater 108 carbon/A
	Cressington	thickness monitor mtm10
Plasma-Reiniger	Fishione	Model 1020
Laser-Extensometer	Fiedler Optoelectronics	P-50
Lichmikroskope	Leica + Zeiss	

Literaturverzeichnis

- [1] O. D. Sherby, J. Wadsworth, *Thermec 2000, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Las Vegas, Nevada* (2000).
- [2] Z. Jiewu, X. Yan, Y. Liu, *Materials Science and Engineering: A* **385**, 440 (2004).
- [3] T. Zhu, J. Li, *Progress in Materials Science* **55**, 710 (2010).
- [4] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, *Science* **304**, 422 (2004).
- [5] Y. B. Wang, B. Q. Li, M. L. Sui, S. X. Mao, *Applied Physics Letters* **92**, 011903 (2008).
- [6] H. Gleiter, *Acta Materialia* **48**, 1 (2000).
- [7] R. Valiev, I. Alexandrov, Y. Zhu, T. Lowe, *Journal of Materials Research* **17**, 5 (2002).
- [8] M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu, *Bulk Nanostructured Materials* (Wiley VCH, 2009).
- [9] H. V. Swygenhoven, J. R. Weertman, *Materials Today* **9**, 24 (2006).
- [10] K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, *Acta Materialia* **51**, 5743 (2003).
- [11] L. Kurmanaeva, *et al.*, *Materials Science and Engineering: A* **527**, 1776 (2010).
- [12] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature* **419**, 912 (2002).
- [13] J. Liu, *et al.*, *Materials Letters* **65**, 2769 (2011).
- [14] T. Inami, M. Kobiyama, S. Okuda, H. Macta, H. Ohtsuka, *NanoStructured Materials* **12**, 657 (1999).
- [15] D. Gianola, *et al.*, *Acta Materialia* **54**, 2253 (2006).
- [16] M. Meyers, A. Mishra, D. Benson, *Progress in Materials Science* **51**, 427 (2006).
- [17] A. J. Haslam, S. R. Phillpot, D. Wolf, D. Moldovan, H. Gleiter, *Materials Science and Engineering: A* **318**, 293 (2001).
- [18] Y. Zhu, X. Liao, X. Wu, *Progress in Materials Science* **57**, 1 (2012).
- [19] J. W. Cahn, Y. Mishin, A. Suzuki, *Acta Materialia* **54**, 4953 (2006).
- [20] J. Lohmiller, *et al.*, *Acta Materialia* **65**, 295 (2014).
- [21] C. Suryanarayana, C. C. Koch, *Hyperfine Interactions* **130**, 5 (2000).
- [22] Z. Qi, J. Jiang, E. I. Meletis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9**, 4227 (2009).
- [23] H. Hahn, P. Mondal, K. Padmanabhan, *Nanostructured Materials* **9**, 603 (1997).
- [24] S. Tjong, H. Chen, *Materials Science and Engineering: R* **45**, 1 (2004).
- [25] K. J. Hemker, *Science* **304**, 221 (2004).
- [26] M. Baghbanan, U. Erb, G. Palumbo, *Physica Status Solidi (a)* **203**, 1259 (2006).

-
- [27] W. Oelerich, T. Klassen, N. Eigen, R. Bormann, *Functional Materials* (Wiley-VCH Verlag, 2006), pp. 141–145.
- [28] V. P. Kolotushkin, A. A. Parfenov, *Russian Metallurgy (Metally)* **2010**, 197 (2010).
- [29] Y.-Q. Chang, *et al.*, *Frontiers of Materials Science* **7**, 143 (2013).
- [30] C. C. Koch, *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications* (William Andrew Publishing, 2002).
- [31] J. H. Koo, J. Seo, T. Lee, *Thin Solid Films* **524**, 1 (2012).
- [32] N. Petch, *Journal of the Iron and Steel Institute* **174**, 25 (1953).
- [33] E. Hall, *Proceedings of the Physical Society of London section B* **64**, 747 (1951).
- [34] B. Chen, *et al.*, *Science* **338**, 1448 (2012).
- [35] H. Rösner, G. Wilde, *Materials Science Forum* **584-586**, 464 (2008).
- [36] H. Rösner, N. Boucharat, J. Markmann, K. Padmanabhan, G. Wilde, *Materials Science and Engineering: A* **525**, 102 (2009).
- [37] R. Hugo, *et al.*, *Acta Materialia* **51**, 1937 (2003).
- [38] T. Nieh, J. Wadsworth, *Scripta Metallurgica et Materialia* **25**, 955 (1991).
- [39] C. Suryanarayana, *JOM* **54**, 24 (2002).
- [40] C. Suryanarayana, *Materials Today* **15**, 486 (2012).
- [41] E. Ma, T. D. Shen, X. Wu, *Nature Materials* **5**, 515 (2006).
- [42] C. Carlton, P. Ferreira, *Acta Materialia* **55**, 3749 (2007).
- [43] A. Shafiei Mohammadabadi, K. Dehghani, *Journal of Materials Engineering and Performance* **17**, 662 (2008).
- [44] R. Masumura, P. Hazzledine, C. Pande, *Acta Materialia* **46**, 4527 (1998).
- [45] H. Idrissi, *et al.*, *Advanced Materials* **23**, 2119 (2011).
- [46] G. Nieman, J. Weertman, R. Siegel, *Nanostructured Materials* (Elsevier Science, 1992), vol. 1, pp. 397–421.
- [47] Y. Ivanisenko, H. J. Fecht, *Materials Science Forum* **667-669**, 649 (2010).
- [48] Y. Ivanisenko, *et al.*, *Acta Materialia* **57**, 3391 (2009).
- [49] J. Markmann, *et al.*, *Scripta Materialia* **49**, 637 (2003).
- [50] C. V. Thompson, *Annual Review of Materials Science* **20**, 245 (1990).
- [51] E. Ma, *Science (New York, N.Y.)* **305**, 623 (2004).
- [52] Z. Shan, *et al.*, *Science* **305**, 654 (2004).
- [53] D. Moldovan, D. Wolf, S. Phillpot, *Acta Materialia* **49**, 3521 (2001).
- [54] P. Streitenberger, D. Zöllner, *Acta Materialia* **59**, 4235 (2011).

-
- [55] M. Ames, *et al.*, *Acta Materialia* **56**, 4255 (2008).
- [56] C. Detavernier, D. Deduytsche, R. L. Van Meirhaeghe, J. De Baerdemaeker, C. Dauwe, *Applied Physics Letters* **82**, 1863 (2003).
- [57] X. Z. Liao, *et al.*, *Applied Physics Letters* **88**, 021909 (2006).
- [58] J. Sharon, P.-C. Su, F. Prinz, K. Hemker, *Scripta Materialia* **64**, 25 (2011).
- [59] H. Natter, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 2467 (2000).
- [60] Y. Ivanisenko, H. J. Fecht, *Materials Science Forum* **584-586**, 203 (2008).
- [61] F. Dalla Torre, H. Van Swygenhoven, M. Victoria, *Acta Materialia* **50**, 3957 (2002).
- [62] Y. B. Wang, *et al.*, *Applied Physics Letters* **94**, 011908 (2009).
- [63] A. Kobler, *et al.*, *Beilstein J. Nanotechnology* **4**, 554 (2013).
- [64] W. Xu, P. Dai, X. Wu, *Bulletin of Materials Science* **33**, 561 (2011).
- [65] D. S. Gianola, B. G. Mendis, X. M. Cheng, K. J. Hemker, *Materials Science and Engineering A* **483-484**, 637 (2008).
- [66] D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S. Phillpot, *Physical Review Letters* **89**, 1 (2002).
- [67] M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, A. E. Lobkovsky, J. A. Warren, W. C. Carter, *Acta Materialia* **54**, 1707 (2006).
- [68] B. B. Rath, M. Winning, J. C. M. Li, *Applied Physics Letters* **90**, 161915 (2007).
- [69] S. Bobylev, N. Morozov, I. Ovidko, *Physical Review Letters* **105**, 055504 (2010).
- [70] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter, *Nature Materials* **3**, 43 (2004).
- [71] H. S. Kim, *Materials Science Forum* **539-543**, 2816 (2007).
- [72] J. Weissmüller, J. Markmann, *Advanced Engineering Materials* **7**, 202 (2005).
- [73] C. C. Koch, K. M. Youssef, R. O. Scattergood, K. L. Murty, *Advanced Engineering Materials* **7**, 787 (2005).
- [74] Z. Zhang, F. Zhou, E. J. Lavernia, *Metallurgical and Materials Transactions* **34A**, 1349 (2003).
- [75] C. Gu, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang, *Scripta Materialia* **54**, 579 (2006).
- [76] M. Legros, B. R. Elliott, M. N. Rittner, J. R. Weertman, K. J. Hemker, *Philosophical Magazine A* **80**, 1017 (2000).
- [77] E. Ma, *Scripta Materialia* **49**, 663 (2003).
- [78] C. C. Koch, *Scripta Materialia* **49**, 657 (2003).
- [79] V. Gertsman, R. Birringer, *Scripta Metallurgica et Materialia* **30**, 577 (1994).
- [80] B. Q. Han, E. J. Lavernia, F. A. Mohamed, *Reviews on Advanced Materials Science* **9**, 1 (2005).
- [81] H. Paul, J. M. Dake, C. E. Krill, *Materials Science Forum* **715-716**, 315 (2012).
- [82] A. Stukowski, K. Albe, D. Farkas, *Physical Review B* **82**, 1 (2010).

-
- [83] Z. Wu, Y. Zhang, D. Srolovitz, *Acta Materialia* **59**, 6890 (2011).
- [84] J. C. M. Li, *Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials* (Pan Stanford Publishing, 2011).
- [85] F. Tang, D. Gianola, M. Moody, K. Hemker, J. Cairney, *Acta Materialia* **60**, 1038 (2012).
- [86] J. Schäfer, K. Albe, *Scripta Materialia* **66**, 315 (2012).
- [87] H. A. Padilla, B. L. Boyce, *Experimental Mechanics* **50**, 5 (2009).
- [88] B. Wang, *et al.*, *Scripta Materialia* **66**, 866 (2012).
- [89] T. G. Langdon, *Acta Materialia* **61**, 7035 (2013).
- [90] N. Q. Chinh, J. Gubicza, T. G. Langdon, *Journal of Materials Science* **42**, 1594 (2007).
- [91] M. J. Starink, X. G. Qiao, J. Zhang, N. Gao, *Acta Materialia* **57**, 5796 (2009).
- [92] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, *Progress in Materials Science* **45**, 103 (2000).
- [93] R. Z. Valiev, *et al.*, *JOM* **58**, 33 (2006).
- [94] R. Z. Valiev, T. G. Langdon, *Progress in Materials Science* **51**, 881 (2006).
- [95] Z. Pakiela, *et al.*, *Nukleonika* (2006), vol. 51, pp. S19–S25.
- [96] T. Hausöl, *et al.*, *Advanced Engineering Materials* **12**, 740 (2010).
- [97] H. Gleiter, *Progress in Materials Science* **33**, 223 (1989).
- [98] A. Castrup, C. Kübel, T. Scherer, H. Hahn, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **29**, 021013/1 (2011).
- [99] A. Hodge, Y. Wang, T. Barbee, *Materials Science and Engineering: A* **429**, 272 (2006).
- [100] P. G. Sanders, J. A. Eastman, J. R. Weertman, *Acta Materialia* **45**, 4019 (1997).
- [101] J. Lohmiller, N. Woo, R. Spolenak, *Materials Science and Engineering: A* **527**, 7731 (2010).
- [102] D. Y. W. Yu, F. Spaepen, *Journal of Applied Physics* **95**, 2991 (2004).
- [103] M. Hommel, O. Kraft, *Acta Materialia* **49**, 3935 (2001).
- [104] Z. L. Wang, *Ultramicroscopy* **53**, 73 (1994).
- [105] P. Sanders, J. Weertman, J. Barker, R. Seigel, *Scripta Metallurgica et Materialia* **29**, 91 (1993).
- [106] P. G. Sanders, J. R. Weertman, J. G. Barker, *Journal of Materials Research* **11**, 3110 (1996).
- [107] A. Caron, W. Arnold, *Acta Materialia* **57**, 4353 (2009).
- [108] M. Kopycinska-Müller, *et al.*, *Physicalische Chemie* **222**, 471 (2008).
- [109] A. Steuwer, J. R. Santisteban, M. Turski, P. J. Withers, T. Buslaps, *Journal of Applied Crystallography* **37**, 883 (2004).
- [110] D. Williams, C. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, 2009).
- [111] S. Zaefferer, *Crystal Research and Technology* **46**, 607 (2011).

-
- [112] S. Courtas, M. Grégoire, X. Federspiel, N. Bicaïs-Lepinay, C. Wyon, *Microelectronics Reliability* **46**, 1530 (2006).
- [113] R. A. Schwarzer, *Ultramicroscopy* **67**, 19 (1997).
- [114] S. Zaefferer, R. A. Schwarzer, *Materials Science Forum* **157-162**, 247 (1994).
- [115] J.-J. Fundenberger, E. Bouzy, A. Morawiec, J. S. Lecomte, *Materials Science Forum* **408-412**, 209 (2002).
- [116] M. Seyring, X. Song, M. Rettenmayr, *ACS Nano* **5**, 2580 (2011).
- [117] E. F. Rauch, *et al.*, *Zeitschrift für Kristallographie* **225**, 103 (2010).
- [118] H. H. Liu, *et al.*, *Science* **332**, 833 (2011).
- [119] M. Bieda-Niemiec, K. Sztwiertnia, A. Korneva, T. Czeppe, R. Orlicki, *Solid State Phenomena* **163**, 13 (2010).
- [120] J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J. S. Lecomte, *Ultramicroscopy* **96**, 127 (2003).
- [121] A. Darbal, *et al.*, *Microscopy and Microanalysis* **15**, 1232 (2009).
- [122] K. Ganesh, S. Rajasekhara, D. Bultreys, J.-P. Zhou, P. Ferreira, *Microscopy and Microanalysis* **16**, 1728 (2010).
- [123] K. Ganesh, *et al.*, *Microscopy and Microanalysis* **17**, 1090 (2011).
- [124] E. F. Rauch, L. Dupuy, *Archives of Metallurgy and Materials* **50**, 87 (2005).
- [125] A. D. Darbal, *et al.*, *Microscopy and Microanalysis* **19**, 111 (2013).
- [126] R. Mitra, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **58**, 1125 (2005).
- [127] C. E. Kril, R. Birringer, *Philosophical Magazine A* **77**, 621 (1998).
- [128] P. Sanders, J. Eastman, J. Weertman, *Acta Materialia* **46**, 4195 (1998).
- [129] K. M. Youssef, R. O. Scattergood, K. L. Murty, J. A. Horton, C. C. Koch, *Applied Physics Letters* **87**, 091904 (2005).
- [130] X.-L. Wu, E. E. Ma, *Applied Physics Letters* **88**, 061905 (2006).
- [131] G. Dehm, J. M. Howe, J. Zweck, *In-situ Electron Microscopy* (Wiley-VCH, 2012).
- [132] S. Oh, M. Legros, D. Kiener, P. Gruber, G. Dehm, *Acta Materialia* **55**, 5558 (2007).
- [133] Z. Wang, *et al.*, *Acta Materialia* **52**, 1535 (2004).
- [134] S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, G. Dehm, *Nature Materials* **8**, 95 (2009).
- [135] G. Dehm, M. Legros, B. Heiland, *Journal of Materials Science* **41**, 4484 (2006).
- [136] M. Legros, M. Cabié, D. S. Gianola, *Microscopy research and technique* **72**, 270 (2009).
- [137] L. Wang, *et al.*, *Physical Review Letters* **105**, 1 (2010).
- [138] J. Lohmiller, *et al.*, *Mechanics of Materials* (2013).
- [139] M. Legros, D. S. Gianola, K. J. Hemker, *Acta Materialia* **56**, 3380 (2008).

-
- [140] M. Jin, A. M. Minor, E. A. Stach, J. W. Morris, *Acta Materialia* **52**, 5381 (2004).
- [141] M. Chen, X. Yan, *Science* **308**, 356 (2005).
- [142] Z. Shan, *Science* **308**, 356d (2005).
- [143] H. Li, *Advanced Engineering Materials* **7**, 1109 (2005).
- [144] J. Rajagopalan, C. Rentenberger, H. Peter Karnthaler, G. Dehm, M. T. A. Saif, *Acta Materialia* **58**, 4772 (2010).
- [145] A. G. Kostyryhev, Bauschinger effect in Nb and V microalloyed line pipe steels, Ph.D. thesis, University of Birmingham (2009).
- [146] J. Cai, J.-S. Wang, *The European Physical Journal B* **28**, 45 (2002).
- [147] J. Schäfer, A. Stukowski, K. Albe, *Acta Materialia* **59**, 2957 (2011).
- [148] M. Fitzpatrick, *et al.*, *A National Measurement Good Practice Guide No. 52 Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - Issue 2*, no. 52 (National Physical Laboratory, 2005).
- [149] E. J. Mittemeijer, U. Welzel, *Zeitschrift für Kristallographie* **223**, 552 (2008).
- [150] T. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, *Journal of Applied Crystallography* **15**, 308 (1982).
- [151] J. I. Langford, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 10 (1978).
- [152] J. A. Lohmiller, *Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction* (Karlsruher Institut für Technologie, 2013).
- [153] C.-S. Kim, S.-H. Ahn, D.-Y. Jang, *Vacuum* **86**, 1014 (2012).
- [154] J. Morgan, J. Notte, R. Hill, B. Ward, *Microscopy Today* **14**, 24 (2006).
- [155] L. Scipioni, L. A. Stern, J. Notte, S. Sijbrandij, B. Griffin, *Advanced Materials and Processes* **166**, 27 (2008).
- [156] L. Scipioni, C. A. Sanford, J. Notte, B. Thompson, S. McVey, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **27**, 3250 (2009).
- [157] L. Giannuzzi, F. Stevie, *Micron* **30**, 197 (1999).
- [158] J. Orloff, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **14**, 3759 (1996).
- [159] D. Cohen-Tanugi, N. Yao, *Journal of Applied Physics* **104**, 063504 (2008).
- [160] G. Carter, J. S. Colligon, *Ion bombardment of solids* (Heinemann, 1968).
- [161] B. W. Kempshall, *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **19**, 749 (2001).
- [162] L. Giannuzzi, J. Michael, *Microscopy and Microanalysis* **19**, 344 (2013).
- [163] N. I. Kato, *Journal of Electron Microscopy* **53**, 451 (2004).
- [164] K. W. Urban, *et al.*, *Philosophical Transactions: A* **367**, 3735 (2009).
- [165] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer US, Boston, MA, 2011), third edn.

-
- [166] T. Malis, S. C. Cheng, R. F. Egerton, *Electron Microscopy Technique* **8**, 193 (1988).
- [167] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya, *Physical Review B* **71**, 626 (2008).
- [168] P. Phillips, *et al.*, *Ultramicroscopy* **116**, 47 (2012).
- [169] V. Grillo, F. Rossi, *Journal of Crystal Growth* **318**, 1151 (2011).
- [170] J.-P. Morniroli, P. Cordier, E. V. Cappellen, J. M. Zuo, J. Spence, *Microscopy Microanalysis Microstructures* **8**, 187 (1997).
- [171] J. P. Morniroli, *Journal of Microscopy* **223**, 240 (2006).
- [172] D. Cherns, A. R. Preston, *Journal of Electron Microscopy Technique* **13**, 111 (1989).
- [173] B. C. Larson, W. Yang, G. E. Ice, J. D. Budai, J. Z. Tischler, *Nature* **415**, 887 (2002).
- [174] H. F. Poulsen, X. Fu, *Journal of Applied Crystallography* **36**, 1062 (2003).
- [175] M. Groeber, *AIP Conference Proceedings* **712**, 1712 (2004).
- [176] J. Portillo, E. F. Rauch, S. Nicolopoulos, M. Gemmi, D. Bultreys, *Materials Science Forum* **644**, 1 (2010).
- [177] P. W. Trimby, *et al.*, *Acta Materialia* **62**, 69 (2014).
- [178] S. Nishikawa, S. Kikuchi, *Nature* **121**, 1019 (1928).
- [179] G. P. Thomson, *Proceedings of the Royal Society of London* **117**, 600 (1928).
- [180] M. N. Alam, M. Blackman, D. W. Pashley, *Proceedings of the Royal Society A* **221**, 224 (1954).
- [181] F. Humphreys, *Scripta Materialia* **51**, 771 (2004).
- [182] R. A. Schwarzer, *Textures and Microstructures* **20**, 7 (1993).
- [183] J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy, *Solid State Phenomena* **105**, 37 (2005).
- [184] R. Vincent, P. Midgley, *Ultramicroscopy* **53**, 271 (1994).
- [185] W. Pantleon, *Scripta Materialia* **58**, 994 (2008).
- [186] S. I. Wright, M. M. Nowell, D. P. Field, A review of strain analysis using electron backscatter diffraction. (2011).
- [187] F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, *Ultramicroscopy* **111**, 1720 (2011).
- [188] P. T. Pinard, R. Gauvin, M. Lagacé, EBSD-Image (2013).
- [189] J. H. Han, M. T. A. Saif, *Review of Scientific Instruments* **77**, 045102 (2006).
- [190] A. Couret, *et al.*, *Microscopy Microanalysis Microstructures* **4**, 153 (1993).
- [191] Y. Zhu, C. Ke, H. D. Espinosa, *Experimental Mechanics* **47**, 7 (2007).
- [192] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, T. Filletier, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* (2012).
- [193] X. Han, Z. Zhang, Z. L. Wang, *Nano* **02**, 249 (2007).
- [194] M. A. Haque, M. T. A. Saif, *Journal Of Materials Research* **20**, 1769 (2005).

-
- [195] M. A. Haque, M. T. A. Saif, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101**, 6335 (2004).
- [196] Q. Jin, Y. Wang, T. Li, X. Li, F. Xu, *Science in China Series E* **51**, 1491 (2008).
- [197] Y. Zhu, F. Barthelat, P. E. Labossiere, N. Moldovan, H. D. Espinosa, *SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics*, no. June (2003), pp. 2–5.
- [198] M. Gel, *et al.*, *Microelectromechanical Systems* **16**, 1 (2007).
- [199] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy* (Springer New York, 2010).
- [200] R. Livengood, S. Tan, Y. Greenzweig, J. Notte, S. McVey, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **27**, 3244 (2009).
- [201] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, *MRS Bulletin* **32**, 400 (2007).
- [202] A. Kobler, A. Kashiwar, H. Hahn, C. Kübel, *Ultramicroscopy* **128**, 68 (2013).
- [203] J. R. Kremer, D. N. Mastronarde, J. R. McIntosh, *Journal of Structural Biology* **116**, 71 (1996).
- [204] F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, *Solid State Phenomena* **160**, 63 (2010).
- [205] R. Halir, J. Flusser, *The Sixth International Conference in Central Europe on Computer Graphics and Visualization'98* (1998).
- [206] D. G. Brandon, *Acta Metallurgica* **14**, 1479 (1966).
- [207] A. H. King, S. Shekhar, *Journal of Materials Science* **41**, 7675 (2006).
- [208] V. K. Gupta, S. R. Agnew, *Microscopy and Microanalysis* **16**, 831 (2010).
- [209] A. Morawiec, E. Bouzy, *Journal of Applied Crystallography* **39**, 101 (2006).
- [210] E. F. Rauch, L. Dupuy, *Journal of Applied Crystallography* **39**, 104 (2006).
- [211] A. Kobler, *et al.*, *Beilstein J. of Nanotechnology* **4**, 554 (2013).
- [212] K. J. Ganesh, M. Kawasaki, J. P. Zhou, P. J. Ferreira, *Microscopy and Microanalysis* **16**, 614 (2010).
- [213] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy* **107**, 507 (2007).
- [214] J. Lohmiller, *et al.*, *International Journal of Plasticity (submitted)* (2014).
- [215] Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, S. Van Petegem, B. Schmitt, *Science* **304**, 273 (2004).
- [216] H. Van Swygenhoven, *Science* **296**, 66 (2002).
- [217] S. Cheng, *et al.*, *Physical Review Letters* **103**, 1 (2009).
- [218] Y. M. Wang, *et al.*, *Physical Review Letters* **105**, 215502 (2010).
- [219] G. J. Fan, *et al.*, *Applied Physics Letters* **89**, 1 (2006).
- [220] M. Ames, M. Greuer, C. Braun, R. Birringer, *Materials Science and Engineering: A* **546**, 248 (2012).
- [221] T. J. Rupert, D. S. Gianola, Y. Gan, K. J. Hemker, *Science* **326**, 1686 (2009).

-
- [222] S. Brandstetter, *et al.*, *Advanced Materials* **18**, 1545 (2006).
- [223] J. Markmann, D. Bachurin, L. Shao, P. Gumbsch, J. Weissmüller, *EPL* **89**, 66002 (2010).
- [224] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Frøseth, *Nature Materials* **3**, 399 (2004).
- [225] G. Saada, *Materials Science and Engineering: A* **400-401**, 146 (2005).
- [226] Z. Trautt, Y. Mishin, *Acta Materialia* **60**, 2407 (2012).
- [227] M. Ames, J. Markmann, R. Birringer, *Materials Science and Engineering: A* **528**, 526 (2010).
- [228] D. Rittel, S. Lee, G. Ravichandran, *Experimental Mechanics* **42**, 58 (2002).
- [229] A. Dorogoy, D. Rittel, *Experimental Mechanics* **45**, 167 (2005).
- [230] W. Gambin, *Plasticity and Textures* (Kluwer Academic, Dordrecht, 2002), xvii edn.
- [231] J. Weissmüller, J. Markmann, M. Greuer, R. Birringer, *Acta Materialia* **59**, 4366 (2011).
- [232] J. W. Cahn, J. E. Taylor, *Acta Materialia* **52**, 4887 (2004).
- [233] H. Van Swygenhoven, P. Derlet, *Physical Review B* **64**, 224105 (2001).
- [234] J. Lohmiller, R. Baumbusch, O. Kraft, P. A. Gruber, *Physical Review Letters* **110**, 066101/1 (2013).
- [235] G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár, *Materials Science and Engineering: A* **387-389**, 343 (2004).
- [236] M. B. Kerber, X-ray Line Profile Analysis in Theory and Experiment, Ph.D. thesis, University of Vienna (2011).
- [237] S. M. Foiles, J. J. Hoyt, Computer Simulation of Bubble Growth in Metals Due to He, *Tech. rep.*, Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA (2001).
- [238] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [239] G. Voronoi, *J. Reine Angew. Math.* **134**, 199 (1908).
- [240] A. Stukowski, K. Albe, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 085001 (2010).
- [241] A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2010).
- [242] A. Castrup, Deformation Processes in Magnetron Sputtered Nanocrystalline Palladium and Palladium Gold Films, Ph.D. thesis, TU Darmstadt (2013).
- [243] Holden, Douglass, Jaffe, *ASTM Spec. Tech.* **272**, 68 (1960).
- [244] P. Scardi, M. Leoni, K. R. Beyerlein, *Zeitschrift für Kristallographie* **226**, 924 (2011).
- [245] K. R. Beyerlein, R. L. Snyder, P. Scardi, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **67**, 252 (2011).
- [246] K. R. Beyerlein, M. Leoni, R. L. Snyder, P. Scardi, *Materials Science Forum* **681**, 13 (2011).
- [247] B. Wang, *et al.*, *International Journal of Plasticity* **37**, 140 (2012).
- [248] L. Lu, *et al.*, *Acta Materialia* **53**, 2169 (2005).
- [249] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu, *Science* **323**, 607 (2009).

-
- [250] J. Wang, *et al.*, *Acta Materialia* **58**, 2262 (2010).
- [251] A. G. Frøseth, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven, *Advanced Engineering Materials* **7**, 16 (2005).
- [252] J.-Y. Zhang, *et al.*, *Physical Review B* **81**, 172104/1 (2010).
- [253] X. Z. Liao, *et al.*, *Applied Physics Letters* **83**, 632 (2003).
- [254] S. Ni, *et al.*, *Acta Materialia* **60**, 3181 (2012).
- [255] H. Wen, *et al.*, *Philosophical Magazine* **90**, 4541 (2010).
- [256] B. Li, M. Sui, E. Ma, S. Mao, *Physical Review Letters* **102**, 205504/1 (2009).
- [257] S. Cheng, *et al.*, *Physical Review Letters* **104**, 255501/1 (2010).
- [258] S. Ni, *et al.*, *Physical Review B* **84**, 235401/1 (2011).
- [259] C. Carlton, P. Ferreira, *Materials Science and Engineering: A* **486**, 672 (2008).
- [260] A. Kobler, C. Kübel, *Imaging & Microscopy* (2014).
- [261] Y. Oh, E. Cyrankowski, Z. Shan, A. Syed, Micromechanical testing system employing tensile test holder with push-to-pull transformer (2010).
- [262] K. Jonnalagadda, N. Karanjgaokar, I. Chasiotis, J. Chee, D. Peroulis, *Acta Materialia* **58**, 4674 (2010).
- [263] S. Gudlavalleti, S. Kumar, L. Anand, *MRS Proceedings* **695** (2001).
- [264] L. Wang, M. Engineering, W. E. Labs, *Proceedings of the Xith International Congress and Exposition* (2008), pp. 2–7.
- [265] S. Simões, *et al.*, *Materials Science Forum* **587-588**, 483 (2008).
- [266] B. Amin-Ahmadi, *et al.*, *Applied Physics Letters* **102**, 071911 (2013).
- [267] J. Rajagopalan, J. H. Han, M. T. A. Saif, *Science* **315**, 1831 (2007).
- [268] S. Ranganathan, *Acta Crystallographica* **21**, 197 (1966).
- [269] M. Deckarm, Untersuchungen zur Mechanik und Energetik von Scherprozessen in nanokristallinen Legierungen, Ph.D. thesis, Universität des Saarlandes (2013).
- [270] A. Tschöpe, R. Birringer, H. Gleiter, *J. of Applied Physics* **77**, 5391 (1992).
- [271] K. E. Harris, V. V. Singh, A. H. King, *Acta Materialia* **46**, 2623 (1998).
- [272] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [273] K. G. F. Janssens, *et al.*, *Nature Materials* **5**, 124 (2006).
- [274] M. L. Taheri, D. Molodov, G. Gottstein, A. D. Rollett, *Zeitschrift für Metallkunde* **96**, 1166 (2005).
- [275] D. Smith, *Journal de Physique* **43**, 225 (1982).
- [276] K. Koga, T. Ikeshoji, K.-i. Sugawara, *Physical Review Letters* **92**, 115507 (2004).
- [277] X. Wu, *et al.*, *Physical Review Letters* **100**, 095701 (2008).
- [278] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter, *Nature Materials* **1**, 45 (2002).

-
- [279] M. Grewer, Plastische Verformungsprozesse in nanokristallinen Palladium-Gold-Legierungen: Dehnratenabhängige mechanische Prüfung und in-situ Diffraktion an Scherkompressionsproben, Ph.D. thesis, Universität des Saarlandes (2013).
- [280] S. Lee, *et al.*, *Nature Communications* **5**, 3033 (2014).
- [281] G. Spanos, D. J. Rowenhorst, A. C. Lewis, A. B. Geltmacher, *MRS Bulletin* **33**, 597 (2011).
- [282] N. Zaafarani, D. Raabe, R. Singh, F. Roters, S. Zaefferer, *Acta Materialia* **54**, 1863 (2006).
- [283] A. Kobler, A. Hodge, H. Hahn, C. Kübel, *Applied Physics Letters* (submitted) (2015).
- [284] A. Hodge, *et al.*, *Scripta Materialia* **66**, 872 (2012).
- [285] D. Jang, X. Li, H. Gao, J. R. Greer, *Nature Nanotechnology* **7**, 594 (2012).
- [286] J. C. Ye, Y. M. Wang, T. W. Barbee, A. V. Hamza, *Applied Physics Letters* **100**, 261912 (2012).
- [287] F. Sansoz, H. Huang, D. H. Warner, *JOM* **60**, 79 (2008).
- [288] E. Ma, *et al.*, *Applied Physics Letters* **85**, 4932 (2004).
- [289] K. Lu, L. Lu, S. Suresh, *Science* **324**, 349 (2009).
- [290] A. J. Cao, Y. G. Wei, S. X. Mao, *Applied Physics Letters* **90**, 151909 (2007).
- [291] R. Meyer, L. Lewis, *Physical Review B* **66**, 052106 (2002).
- [292] R. L. Fullman, *Journal of Applied Physics* **22**, 456 (1951).
- [293] N. Li, J. Wang, J. Huang, A. Misra, X. Zhang, *Scripta Materialia* **64**, 149 (2011).
- [294] F. A. A. Radwan, *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists II*, 1221 (2011).
- [295] M. Schwartz, S. K. Nash, R. Zeman, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* (New York, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1962), p. 7.
- [296] C. Eberl, Digital Image Correlation and Tracking.
- [297] M. F. Funk, Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue, Ph.D. thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2012).
- [298] F. Wu, Y. T. Zhu, J. Narayan, *Philosophical Magazine* **93**, 4355 (2013).
- [299] X. Shen, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang, *Materials Science and Engineering: A* **487**, 410 (2008).
- [300] Y. Kulkarni, R. J. Asaro, *Acta Materialia* **57**, 4835 (2009).
- [301] H. Idriss, *et al.*, *Applied Physics Letters* **104**, 1 (2014).
- [302] Z. Wu, *et al.*, *Applied Physics Letters* **94**, 041120 (2009).
- [303] T. Liu, *et al.*, *Surface and Interface Analysis* **38**, 1019 (2006).
- [304] Y.-Y. Weng, *et al.*, *Physical Review E* **81**, 1 (2010).
- [305] S. Zhong, *et al.*, *Small* **5**, 2265 (2009).
- [306] S. Zhong, *et al.*, *Crystal Growth & Design* **10**, 1455 (2010).

-
- [307] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Accounts of Chemical Research* **32**, 435 (1999).
- [308] C. M. Lieber, *Scientific American* **285**, 58 (2001).
- [309] O. S. Pak, W. Gao, J. Wang, E. Lauga, *Soft Matter* **7**, 8169 (2011).
- [310] B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, *Nature Materials* **4**, 525 (2005).
- [311] E. Regis, *Scientific American* **300**, 40 (2009).
- [312] S. M. Shaby, *Indian Journal of Computer Science and Engineering* **3**, 349 (2012).
- [313] W. Z. Lin, *Engineering Science* **10**, 2 (2012).
- [314] S. M. Prokes, S. Arnold, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series* (2004), vol. 5593, pp. 88–100.
- [315] K. Tonisch, *et al.*, *Physica E* **37**, 208 (2007).
- [316] M. E. T. Molaes, *et al.*, *Advanced Materials* **13**, 62 (2001).
- [317] T. Gao, G. Meng, Y. Wang, S. Sun, L. Zhang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 355 (2002).
- [318] S. Zhong, *et al.*, *Nanoscience and Nanotechnology* **10**, 6144 (2010).
- [319] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Letters* **3**, 955 (2003).
- [320] M. Bernardi, S. N. Raja, S. K. Lim, *Nanotechnology* **21**, 285607 (2010).
- [321] Y. Li, L. You, R. Duan, P. Shi, G. Qin, *Solid State Communications* **129**, 233 (2004).
- [322] M.-S. Colla, *et al.*, *Acta Materialia* **60**, 1795 (2012).
- [323] Y. Zhang, H. Huang, *Nanoscale Research Letters* **4**, 34 (2009).
- [324] A. Kobler, *et al.*, *Acta Materialia* (accepted) (2014).
- [325] S. Zhong, *et al.*, *Journal of the Physics Society Japan* **70**, 1452 (2001).
- [326] A. Botman, J. J. L. Mulders, R. Weemaes, S. Mentink, *Nanotechnology* **17**, 3779 (2006).
- [327] T. Scherer, S. Zhong, T. Schimmel, *Imaging & Microscopy* **1** (2011).
- [328] X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, K. K. Caswell, *Nano Letters* **3**, 1495 (2003).
- [329] T. Beuth, Selbstorganisiertes Wachstum von geordneten Silbernanodraht-Arrays in der Dünnschichtgefrierzelle: Herstellung - Wachstum - Eigenschaften, Ph.D. thesis, Karlsruher Institut für Technologie (2011).
- [330] K. F. Murphy, L. Y. Chen, D. S. Gianola, *Nanotechnology* **24**, 235704 (2013).
- [331] K. B. Yeap, *et al.*, *Philosophical Magazine* **92**, 3142 (2012).
- [332] F. Ma, K. W. Xu, *Material Research* **21**, 2810 (2006).
- [333] M. T. McDowell, A. M. Leach, K. Gall, *Nano Letters* **8**, 3613 (2008).
- [334] D. R. Smith, F. R. Fickett, *Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology* **100**, 119 (1995).
- [335] S. Vlassov, *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* **143**, 1026 (2014).

-
- [336] B. Wu, *et al.*, *Nano Letters* **6**, 468 (2006).
- [337] M. Lucas, *et al.*, *Physical Review B* **77**, 2 (2008).
- [338] B. Poon, D. Rittel, G. Ravichandran, *International Journal of Solids and Structures* **45**, 6018 (2008).
- [339] T. Klöffel, Effect of Interfaces and Surfaces on Elastic Properties of Transition Metals, Ph.D. thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2013).
- [340] T. Klöffel, E. Bitzek, B. Meyer, *Data in Brief (in press)* (2015).
- [341] Z.-H. Jin, *et al.*, *Acta Materialia* **56**, 1126 (2008).
- [342] S. S. Brenner, *Journal of Applied Physics* **27**, 1484 (1956).
- [343] R. D. McCammon, H. M. Rosenberg, *Proceedings of the Royal Society of London: A* **242**, 203 (1957).
- [344] Z. Yang, Z. Lu, Y.-P. Zhao, *Computational Materials Science* **46**, 142 (2009).
- [345] Y. B. Wang, M. L. Sui, *Applied Physics Letters* **94**, 021909 (2009).
- [346] Z. Jin, S. Dunham, H. Gleiter, H. Hahn, P. Gumbsch, *Scripta Materialia* **64**, 605 (2011).
- [347] S. R. Li, S. F. Wang, Q. Y. Wei, X. Z. Wu, *Journal of Atomic and Molecular Sciences* **1**, 162 (2010).
- [348] X. Zhang, A. Misra, *Scripta Materialia* **66**, 860 (2012).
- [349] R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 18998 (2011).
- [350] T. Gebhardt, *et al.*, *Journal of Physics. Condensed Matter* **22**, 295402 (2010).
- [351] M. A. van Huis, *et al.*, *Advanced Materials* **21**, 4992 (2009).
- [352] A. Pytel, J. Kiusalaas, *Mechanics of materials* (Brooks/Cole Thomson Learning, 2003).
- [353] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering* (New York, NY : Wiley, 2007).
- [354] W. Oliver, G. Pharr, *Journal of Materials Research* **19**, 3 (2011).
- [355] M. Zhao, W. S. Slaughter, M. Li, S. X. Mao, *Acta Materialia* **51**, 4461 (2003).
- [356] B. Backes, Mikrostruktureller Einfluss auf das Indentierungsverhalten bei metallischen Werkstoffen: Experiment und Simulation, Ph.D. thesis, Universität Erlangen-Nürnberg (2009).
- [357] M. Winter, *WebElements* (2013).
- [358] R. A. Crowther, R. Henderson, J. M. Smith, *Journal of Structural Biology* **116**, 9 (1996).



Lebenslauf



Aaron Kobler (geb. Weis)

Studium / Ausbildung

Feb. 2010	–	Dez. 2014	Promotion KIT-TUD, Gemeinschaftslabor Nanomaterialien, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Technische Universität Darmstadt (TUD), (Prof. H. Hahn, Dr. C. Kübel)
Okt. 2008	–	Okt. 2009	Diplom Physiker Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Okt. 2007	–	Jun. 2008	Master of Physics in „Optoelectronics and Lasers“ Heriot-Watt University, Edinburgh, Schottland
Okt. 2003	–	Sep. 2007	Universität Karlsruhe (TH), Auslandssemester in Bolivien
Sep. 2001	–	Jun. 2003	Abitur, Carl-Engler-Schule, Karlsruhe
Sep. 1997	–	Jul. 1999	Chemisch- Technischer Assistent (CTA) Carl-Engler-Schule, Karlsruhe
Aug. 1994	–	Jul. 1997	Mittlere Reife, Schloßschule, Karlsruhe
Aug. 1991	–	Jul. 1994	Hauptschule, Eichendorfschule, Karlsruhe

Praxiserfahrung

Nov. 2013	–	Mär. 2015	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Thema: Stahl)
Dez. 2009	–	Feb. 2010	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Thema: optische Linsen)
Jun. 2008	–	Aug. 2008	Heriot-Watt University, Edinburgh, Schottland
Aug. 2006	–	Okt. 2003	LOréal Produktion Deutschland GmbH & Co. KG
Sep. 1999	–	Aug. 2001	Bruker Optik GmbH, Ettlingen



Danksagung

Danksagen möchte ich Herrn Prof. Dr. Horst Hahn für meine Anerkennung als Doktorand und die Bereitstellung der neuen Geräte, ohne die diese Arbeit weniger spannend und ergiebig gewesen wäre. Weiterhin danke ich Ihm, dass er es mir ermöglichte, auf zahlreichen Konferenzen meine Arbeit vorzustellen. Prof. Dr. Ute Kolb danke ich vielmals, dass Sie sich bereit erklärt hat, Mitberichterin meiner Arbeit zu sein. Dem Betreuer Dr. Christian Kübel danke ich besonders für die sehr enge und ausgezeichnete Betreuung sowie die ergiebigen Diskussionen und etlichen Stunden des Korrekturlesens von Veröffentlichungen und dieser Arbeit. Sein Engagement hat es mir ermöglicht, die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu erzielen. Es hat mich besonders gefreut, dass der Zusammenhalt innerhalb der TEM-Gruppe von Dr. Christian Kübel sehr stark war. Robby Prang und Torsten Scherer danke ich für die kreative Unterstützung an der FIB. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kooperationspartnern die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben: Jochen Lohmiller sowie Patric Gruber (Synchrotron-Messungen) für die sehr ergiebige Zusammenarbeit, die zu mehreren gemeinsamen Veröffentlichungen führte, Jonathan Schäfer und Karsten Albe (Simulationen), Michael Kerber (Synchrotron Datenauswertung), Anna Castrup (Probenherstellung und Initiatorin einer Veröffentlichung), Thorsten Beuth und Sheng Zhong (Ag-Draht Projekt Initiatoren), Erik Bitzek, Tobias Kloffel und Bernd Meyer (Simulationen), Markus Moosmann (Eindruckversuche) und Florian Bachmann (Mtex). Paul Vincze danke ich für die angenehme Zeit im Büro sowie das offene Ohr, wenn die Arbeit mal etwas frustrierend war. Den Mitarbeitern im INT danke ich für die tollen Begegnungen. Vielen Dank für die schöne Zeit! Meinem Vater Adalbert Weis, Paul Vincze, Ralf Witte, Florian Sell-Le Blanc, Julia Wagner und Kiran Chakravadhanula danke ich vielmals fürs Korrekturlesen.

Ganz besonderen Dank möchte ich meiner Familie für die Zuversicht und den Glauben an mich aussprechen. Meinem Sohn Noah danke ich für die lustigen und bereichernden Momente. Das ungezwungene, herzliche und verspielte Lachen von Noah ließ mich die ein oder andere Sorge, die mit dieser Arbeit einherging, ganz schnell vergessen.

It just takes a bit longer sometimes and life is not always easy! These are the moments that tax my own patience and that of others.

Kooperation

Diese Doktorarbeit ist innerhalb der Forschergruppe DFG714 entstanden. In enger Zusammenarbeit wurden Ziele abgestimmt und Ergebnisse zusammengetragen. Im regen Austausch konnten Zusammenhänge geklärt werden, die sich in dieser Arbeit wiederfinden. Durch zahlreiche Treffen der Forschergruppe wurde mir die Tragweite des Gesamtprojekts bewusst, was meine Motivation stärkte. Vielen Dank für die spannende Zusammenarbeit! Vielen Dank auch für die finanzielle Unterstützung durch die DFG!



Prüfungserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Karlsruhe, 18. September 2014

Ort, Datum



Aaron Kobler



La Máxima de la vida

¡Me dijeron siempre: Tienes que aprender paciencia!
¡Sí, necesito mucho paciencia!
¡Pero, necesite la vida también!
¡La vida nos trae muchas buenas sorpresas!
¡No durante del trabajo, afuera!
¡Vamos afuera, cada día, toda la día!
¡Quiera vivir!
¡Tranquilidad!
¡Hay bastante tiempo todavía!
¡Tu, tienes bastante tiempo todavía!
¡Y, que significa vivir?
¿Que es tu influencia a la futura?
¡Vamos a ver!